



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Estudio de los mecanismos de activación y aplicabilidad de materiales carbonosos derivados de espumas de poliuretano en procesos de adsorción, separación de gases y biomedicina

Ignacio Campello Gómez



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de química inorgánica-Instituto
universitario de materiales (IUMA)

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio de los mecanismos de activación y aplicabilidad de
materiales carbonosos derivados de espumas de
poliuretano en procesos de adsorción, separación de gases
y biomedicina**

Ignacio Campello Gómez

Tesis presentada para aspirar al grado de DOCTOR
POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Universidad de Alicante

Dirigida por:

Dr. Manuel Martínez Escandell

Dr. Joaquín Silvestre Albero



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*A toda la gente que me rodea y me hace ser cada vez
mejor*

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	33
1.1. CARBÓN ACTIVO	3
1.1.1. Precusores grafitizables y no grafitizables	6
1.1.2. Textura porosa del carbón activo	9
1.1.3. Precusores	10
1.1.4. Activación del carbón	15
1.1.5. Química superficial	19
1.1.6. Aplicaciones del carbón activo	22
1.2. PROBLEMÁTICA CO ₂	23
1.3. PROBLEMÁTICA CH ₄	26
1.5. OBJETIVOS	28
2. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	33
2.1. CARBONIZADO DE LOS PRECURSORES	33
2.2. ACTIVACIONES FÍSICAS	35
2.3. ACTIVACIONES QUÍMICAS	36
2.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	37
2.4.1. Ecuación BET	40
2.4.2. Ecuación DR	41
2.4.3. Tipos de isothermas	43
2.4.4. Determinación de la distribución de porosidad: método DFT (teoría del funcional de densidad)	47
2.5. TÉCNICAS DE ADSORCIÓN DE GASES: ENSAYOS DE CINÉTICA	48
2.6. CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN	50
2.7. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	51
2.8. ESPECTROMETRÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	53
2.9. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS	54
2.10. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	55
3. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE ESPUMAS DE PU MEDIANTE ACTIVACIONES CON ZnCl₂	59
3.1. INTRODUCCIÓN	59
3.2. EXPERIMENTAL	61
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
3.3.1. Rendimientos	61
3.3.2. Caracterización textural de las muestras: isothermas de nitrógeno	62
3.4. CONCLUSIONES	67

4. OBTENCIÓN DE ADSORBENTES MEDIANTE ACTIVACIÓN CON KOH, APLICABILIDAD DE LOS MATERIALES EN LA ADSORCIÓN DE CO₂ Y ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA ACTIVACIÓN	70
4.1. INTRODUCCIÓN	70
4.1.2 Objetivos	71
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	72
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
4.3.1. Carbonización de las espumas de PU	72
4.3.2. Influencia de las condiciones de activación con KOH en las características de los carbones activados producidos a partir de las espumas de PU	76
4.4.4. Ánisis de la química superficial mediante XPS	89
4.4.5. Conclusiones	94
5. ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE KCL EN LA ACTIVACIÓN POR KOH. ESTUDIO DE LAS REACCIONES Y MECANISMOS ASOCIADOS AL PROCESO	98
5.1. INTRODUCCIÓN	98
5.2. EXPERIMENTAL	100
5.2.1 Activación KOH/KCL	100
5.2.2. Estudio del mecanismo de activación con mezclas KOH/KCl mediante desorción térmica programada (DTP)	101
5.2.3. Activación NaOH/NaCl	101
5.2.4. Activación con mezclas KOH/K ₂ CO ₃	101
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	102
5.3.1 Estudio de la activación utilizando KOH o mezclas KOH/KCl	102
5.3.2 Estudio de la activación utilizando NaOH o mezclas NaOH/NaCl	121
5.3.3. Activación mediante carbonato potásico	126
5.4. MECANISMOS DE LAS REACCIONES	129
5.4.1 Mecanismo propuesto para la activación mediante KOH	129
5.4.2 Mecanismo propuesto para la activación mediante NaOH	133
5.5 CONCLUSIONES	136
6. ACTIVACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO MEDIANTE MÉTODOS FÍSICOS. APLICACIÓN COMO TAMICES MOLECULARES	141
6.1. INTRODUCCIÓN	141
6.2. Experimental	143
6.2.1. Preparación de carbones activos a partir de espumas de PU comerciales	143
6.2.1. Preparación de carbones activos a partir de espuma degradada	144
6.3 Resultados Y Discusión	145
6.3.1. Activación de las espumas de poliuretano comerciales con CO ₂	145

6.3.2. Activación de las espumas de poliuretano comerciales mediante vapor de H ₂ O	149
6.3.3. Activación de residuos de espuma de poliuretano	153
6.3. 4. Cinéticas de separación de CO ₂ /CH ₄	160
6.4. CONCLUSIONES	165
7. APLICACIONES BIOMÉDICAS DEL CARBÓN ACTIVO.....	172
7.2. ADSORCIÓN DE YODOMETANO EN CARBONES ACTIVOS DERIVADOS DE LAS ESPUMAS DE PU	173
7.2.1. Introducción	173
7.2.3. Materiales y métodos	175
7.2.4. Resultados y discusión	176
7.2.5.2. Adsorción de yodometano	179
7.3. BIOCOMPATIBILIDAD Y ADSORCIÓN DE MERCURIO EN CARBONES ACTIVOS DERIVADOS DE ESPUMAS DE PU	185
7.3.1. Introducción	185
7.3.2. Experimental	188
7.3.3. Resultados y discusión	189
7.3.4. Conclusiones.....	192
8. Conclusiones generales	196
BIBLIOGRAFÍA	201

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y

OBJETIVOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CARBÓN ACTIVO

El carbón activo es un material cuyos usos se remontan a épocas relativamente lejanas, comenzando probablemente a ser usado como adsorbente de venenos e intoxicaciones estomacales hace cientos de años. El amplio uso del carbón activo se ha debido a su facilidad para adsorber, en gran cantidad, casi cualquier molécula, siempre y cuando esta tenga las dimensiones adecuadas para penetrar en la porosidad y/o cavidades del material. Su uso se ha ido incrementando a lo largo de la historia en cuanto se han ido vislumbrando nuevos procesos de síntesis y nuevas fuentes precursoras, con las cuales obtener carbones con mayor grado de porosidad y mejor comportamiento. Una de las razones de su auge, y por lo que a día de hoy sigue siendo muy utilizado, es su bajo coste, derivado de la gran cantidad de materiales y productos de los cuales puede ser obtenido, la simplicidad del proceso de síntesis y del buen desempeño de sus funciones.

Hoy en día es utilizado ampliamente como adsorbente de multitud de diferentes sustancias ¹, tintes, toxinas, gases, sales, etc. Su uso polivalente se debe al tipo de interacciones y por ende el tipo de enlace presente en el esqueleto del carbón. Dado que se trata de un enlace puramente covalente y apolar, las interacciones de este con cualquier molécula en el entorno (adsortivo), son predominantemente fuerzas electrostáticas débiles del tipo Van Der Waals. Al no encontrarse interacciones iónicas fuertes o momentos dipolares intensos, las repulsiones con sustancias polares también son débiles. Por todas estas razones, el carbón activado ha sido considerado siempre como un adsorbente universal. Sin embargo, estas características también acarrearán ciertas desventajas. Al ser tan poco específico, muchas sustancias son atraídas con poca intensidad, y por ello muy poca cantidad queda retenida de forma selectiva.

Una de las características más importantes que hacen del carbón activado un buen adsorbente es la presencia de una estructura porosa bien desarrollada, constituida por cavidades o canales en el rango de los pocos nanómetros. En el interior de esas cavidades, las fuerzas electrostáticas ejercidas por la superficie del carbón se ven incrementadas gracias a un efecto de solapamiento entre paredes,

siendo este más intenso cuanto más estrecho es el poro del carbón. Estas energías en espacio confinado son del orden de la energía de licuefacción de gases y son interacciones de tipo físico o fisisorción. En algunas ocasiones se pueden producir procesos de tipo químico o quimisorción, donde el orden de energía es muy superior, los cuales se producen cuando se da una reacción química formándose y rompiéndose nuevos enlaces. Aunque el límite es algo difuso, se considera que en un proceso se da quimisorción cuando la energía generada en el proceso de adsorción es superior a 40 kJ/mol^2 , mientras que en un proceso de fisisorción esta magnitud es muy inferior. En el caso concreto de esta última, la energía depende de la distancia a la que se encuentre la superficie y la molécula a adsorberse (el adsorativo). De esta forma se puede definir una curva de energía potencial similar a la producida en un enlace covalente. Si las paredes son tan estrechas que ambas curvas solapan generando un máximo de interacción, se creará un pozo de potencial elevado, siendo esta la principal peculiaridad de un material de carbón activado. Este efecto se observa por ejemplo en la adsorción de nitrógeno a -196°C con materiales de carbón activado microporosos, pues se consigue que las moléculas de gas se comporten como si hubieran licuado a presiones muy inferiores a la presión de saturación. Debido a estas características, el uso del carbón activado para almacenar gases está muy extendido. Aun habiendo otros materiales con capacidades de adsorción superiores, como las redes metal orgánicas - MOFs o las zeolitas, el carbón presenta como ventajas su bajo coste y su estabilidad, tanto mecánica, como química, pues resulta un material estable frente a medios ácidos y básicos. Por otro lado, gracias a su hidrofobicidad, el carbón también resiste ambientes húmedos, lo cual suele ser un problema importante en el caso de los MOFs y zeolitas ³.

El bajo coste de los carbones activados viene condicionado por la gran variedad de fuentes precursoras de carbón ⁴, y la relativa facilidad para sintetizarlo. Para su obtención simplemente es necesaria una etapa de pirólisis, en la cual se aplican temperaturas de entre $300\text{-}900^\circ\text{C}$ en una atmósfera con un gas inerte, o en vacío, para evitar la presencia de oxígeno y el quemado del carbón. En estas condiciones, los heteroátomos presentes diferentes del carbón, usualmente

nitrógeno, hidrógeno y oxígeno, son desorbidos en forma de diversos gases: N_2 , H_2O , O_2 , NH_3 , H_2 y diversos compuestos orgánicos volátiles, aceites y alquitranes diversos. Por ello, todo material orgánico con cierto contenido en carbono es susceptible de ser convertido en carbón, y puesto que se generan enormes residuos en la industria con estas características, hay múltiples fuentes para obtenerlo. A su vez, la industria petrolífera es otra fuente de abastecimiento para la obtención de materiales de carbón. De hecho, se producen toneladas de residuos derivados del petróleo ⁵, cuyas aplicaciones de reutilización son limitadas, haciéndolos residuos baratos, y a su vez con alto contenido en carbono, que los hace tremendamente aptos para usarlos como material de partida.

También es posible la extracción natural, ya sea carbón mineral o vegetal, mediante minería o simple extracción, con diferentes grados de contenido en carbono. Este carbón se forma a partir de residuos vegetales tras muchos años de descomposición, en los cuales se va enriqueciendo en carbono. Según su contenido en carbono, esos materiales se clasifican en: turba, lignito, carbón sub-bituminoso, bituminoso y antracita.

En cuanto a la estructura, los carbones están formados por agregados más o menos grandes, con mayoría de enlaces tipo sp^2 o sp^3 , formando bien láminas hexagonales planas, o redes de cadenas alifáticas hidrocarbonadas. El grado de cada uno de este tipo de estructuras determinará en gran parte sus propiedades. El grafito es la forma más estable termodinámicamente, y por lo tanto la menos reactiva. Sin embargo, sus propiedades mecánicas de dureza y resistencia son menores que las del diamante. Dada su estructura laminar, el grafito posee propiedades lubricantes. Además, es un excelente conductor eléctrico y térmico. Estas propiedades se deben a la disposición de sus orbitales sp^2 . La fácil laminación del grafito se explica porque los enlaces entre láminas paralelas son enlaces débiles del tipo Van Der Waals, entre los orbitales π perpendiculares a los planos basales. Estos mismos orbitales perpendiculares a las láminas son también responsables de la buena conductividad eléctrica, puesto que forman orbitales deslocalizados, con gran movilidad electrónica.

El diamante, la otra forma alotrópica del carbono, se situaría en el otro extremo, es decir, es la forma del carbono formada exclusivamente por enlaces sp^3 . Debido a su enlace puramente covalente, y estructura tetraédrica, es un material de extraordinaria dureza, aunque más reactivo que el grafito, por lo que no puede ser usado en aplicaciones que requieran el uso de ácidos, u ambientes oxidantes a elevadas temperaturas.

1.1.1. Precusores grafitizables y no grafitizables

El precursor de partida utilizado para obtener un carbón activado es de gran importancia a la hora de definir las propiedades del producto final obtenido ⁶. Los precursores de carbón grafitizables dan materiales con una estructura con elevado orden, en función del grado de grafitización, el cual a su vez viene condicionado por la temperatura a la que se haya efectuado el tratamiento térmico. A mayor temperatura se promueven estructuras más ordenadas y parecidas al grafito. Así, éstos materiales, pese a ser amorfos, están formados por láminas pre-grafíticas desordenadas.

Por tanto, los precursores de carbón grafitizables son aquellos que, bajo condiciones elevadas de temperatura, son capaces de convertirse en grafito. Si el material de partida no es capaz de transformarse en grafito a presión atmosférica y aplicando 3000°C de temperatura, es considerado no grafitizable.

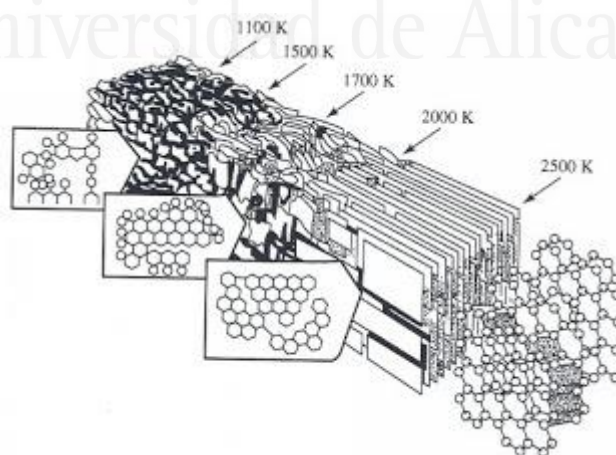


Figura 1.1. Representación del proceso de grafitización ⁷.

El mecanismo general mediante el cual esto sucede consiste en la formación de dominios gráfiticos cada vez más grandes de moléculas planas poliaromáticas ⁸, los

cuales van creciendo conforme aumenta la temperatura, hasta un punto en el cual todo el material se encuentra compuesto por láminas de carbonos hexagonales con enlace sp^2 , formándose así el grafito. Para que todo lo mencionado suceda, dichos materiales pasan por un estadio de fase fluida, donde las moléculas poliaromáticas planas formadas durante la pirólisis, a temperaturas entre 400-500°C, se apilan para formar una fase de cristal líquido denominadas mesofase. En esta fase de cristal líquido las moléculas poliaromáticas se orientan formando grandes dominios, a veces de hasta varios cientos de micras, que facilitan el ordenamiento de las láminas en el proceso de grafitización.

Este tipo de carbones no tienen porosidad y su conversión en carbones activos es mucho más compleja. Si se utiliza este tipo de carbones para generar adsorbentes, su activación requiere reacciones violentas que rompan y disgreguen los dominios sp^2 y las mesofases formadas, para formar dominios más pequeños y aislados, con una orientación desordenada.

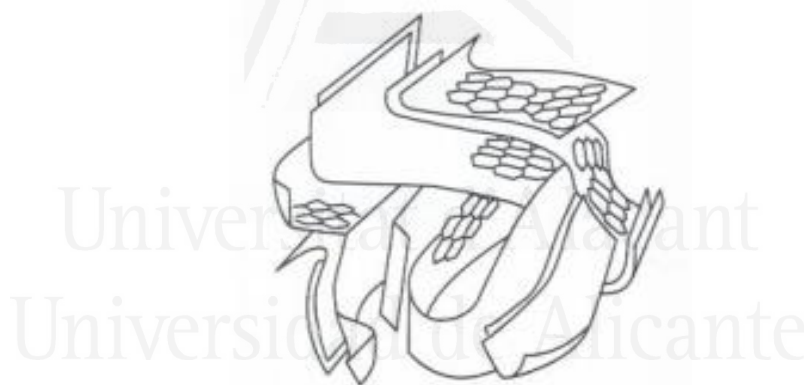


Figura 1.2. Estructura ejemplificada del carbón activo ⁹.

Por otro lado, los materiales no grafitizables, forman estructuras desordenadas con dominios poliaromáticos más pequeños, unidos entre sí, formando estructuras enmarañadas, con dominios grafiticos ordenados más aleatoriamente que en carbones grafitizables. Ejemplos de este tipo de precursores son muchos polímeros artificiales y los materiales lignocelulósicos de origen natural, que están compuestos por polímeros naturales como hemicelulosa, lignina, celulosa, etc. Estos materiales suelen ser no grafitizables, debido a sus estructuras de cadenas

poliméricas, que no son propensas a formar dominios gráfiticos grandes, ni forman fases fluidas de mesofase necesarias para la grafitización.

Estos materiales, una vez carbonizados, forman estructuras sin orientación preferente dado su desorden inicial. En este proceso de carbonización se producen alquitranes y gases, dejando el esqueleto de carbono, ¹⁰ donde se encuentran las estructuras con dominios poliaromáticos, formados por las moléculas orgánicas presentes en el material que no han sido eliminadas en forma de gases o alquitranes más volátiles.

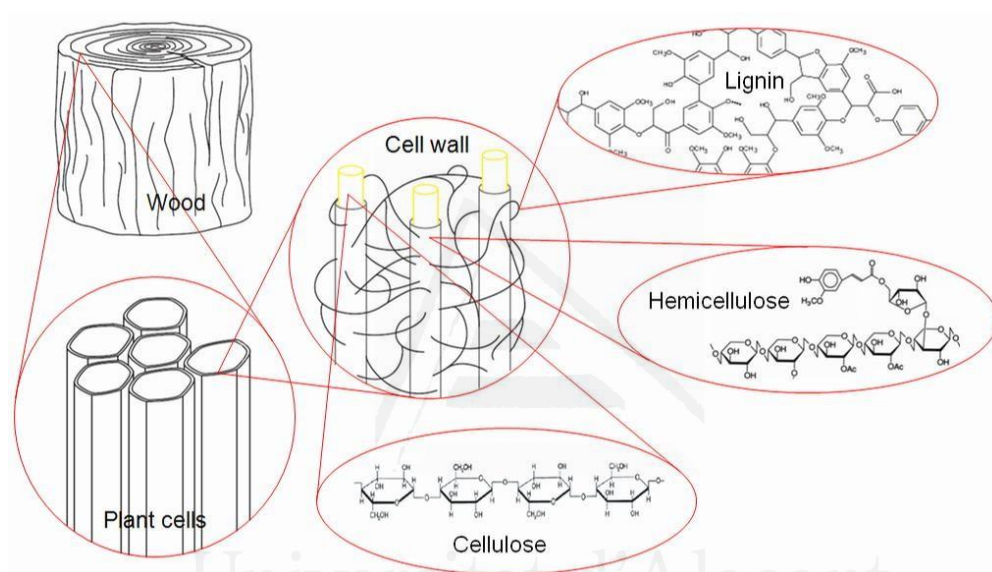


Figura 1.3. Moléculas y estructuras asociadas a materiales lignocelulósicos ¹¹.

La ruptura de estos enlaces va enriqueciendo el material en carbono, y los gases producidos escapan por los canales presentes de forma natural en el material de partida, de forma que se mantiene la morfología inicial ¹², pese a que se produce una contracción del mismo, dada la pérdida que se produce en la carbonización.

Por tanto, las diferencias entre los carbones grafitizables y los no grafitizables reside mayoritariamente en la ordenación o el alineamiento de los dominios poliaromáticos o gráfiticos, de forma que puedan formar dominios más grandes, dando como resultado a altas temperaturas una ordenación total formando grafito.

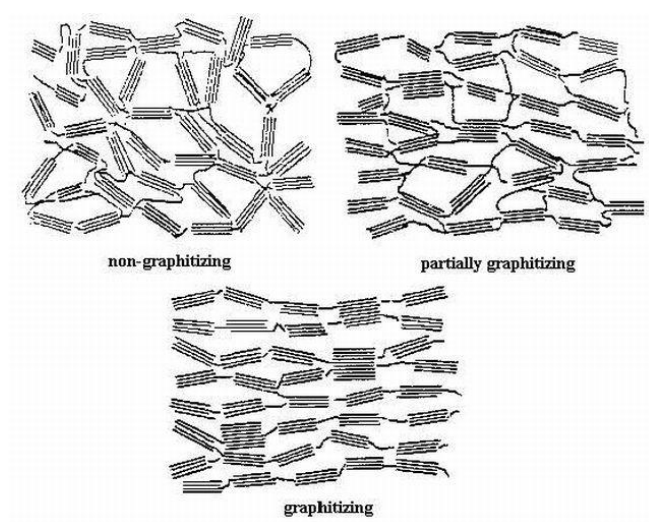


Figura 1.4. Esquema ilustrativo de las estructuras carbonosas según su facilidad para grafritizar ¹³.

1.1.2. Textura porosa del carbón activo

Se entiende por carbón activo o activado aquel material que posee un alto contenido en carbono y que ha sufrido un proceso artificial de activación para desarrollar su porosidad. De acuerdo con la última clasificación IUPAC ¹⁴, los poros presentes en este tipo de materiales se clasifican en:

- Microporos: Poros estrechos de un tamaño menor o igual a 2 nm. En ellos la adsorción es muy fuerte, ya que las paredes se encuentran muy cercanas y por tanto el potencial de adsorción es más grande. Dentro de estos se clasifican a su vez los ultramicroporos, poros por debajo de los 0.7 nm.

- Mesoporos: En esta categoría quedan los poros entre 2 y 50 nm. Son poros más anchos y, en general, dan lugar a ciclos de histéresis en las isothermas de nitrógeno a -196°C. Esto se debe a un mecanismo de llenado diferente al que se produce en los microporos, con procesos de condensación capilar que transcurren a través de mecanismos diferentes en la adsorción y la desorción.

- Macroporos: Corresponden a poros de tamaño mayor a 50 nm. Se trata de los espacios que se encuentran entre las partículas. En ellos se da poca adsorción, ya que las paredes se encuentran muy separadas y el potencial de adsorción es

bajo, aunque son cruciales a la hora de aumentar la velocidad de entrada del gas, y con ello la cinética de la adsorción.

Existen, por lo tanto, carbones activos con diferente rango de porosidad, comprendida entre los microporos, que son considerados aquellos inferiores a 2 nm, hasta los mesoporos ¹⁵, entre 2 y 50 nm, con una mayor proporción de un tamaño de poros u otros según las condiciones de activación. En cuanto a la forma de los poros, también se suelen diferenciar 2 grandes tipos, poros laminares o de rendija, más propios de carbones grafitizables, donde se forman poros entre las láminas de carbonos sp^2 y poros cilíndricos, más propios de otros materiales porosos como zeolitas o MOFs. El tipo de poro también es determinante en la aplicación final que se le dará al material, pues adsorben moléculas de forma diferente. La forma de empaquetarse las moléculas adsorbidas, y el potencial de adsorción al cual estarán sometidas, también será diferente en un tipo de poro u otro. Está demostrado, por ejemplo, que la adsorción de moléculas de CH_4 es más eficiente en poros laminares tipo rendija frente a poros cilíndricos. De la misma manera, moléculas planas grandes, como el benceno, dada su geometría, podrían ser adsorbidos en un cierto tamaño de poro laminar menor, con respecto a uno cilíndrico¹⁶. Además de los ya mencionados anteriormente, pueden existir otros tipos de poros menos comunes, como poros tipo cono, o de cuello de botella, con un ensanchamiento tras una entrada o boca más estrecha.

1.1.3. Precusores

1.1.3.1. Breas de petróleo y coque

La industria petroquímica factura miles de toneladas de materiales al día en todo el mundo. Su principal fuente de recursos es el petróleo, del cual se extraen multitud de productos indispensables para el desarrollo moderno, como la gasolina y otros combustibles, plásticos, lubricante y otros. A su vez, se generan gran cantidad de residuos de menor utilidad, que en muchos casos se utilizan también para la producción de energía. Estos residuos pueden ser reutilizados para obtener diferentes materiales con una aplicación más específica, como las breas, coques, grafitos, fibras de carbono, e incluso carbón activado. Los residuos más comunes

son el residuo atmosférico, el residuo de vacío, aceites de decantación y alquitrán de etileno.

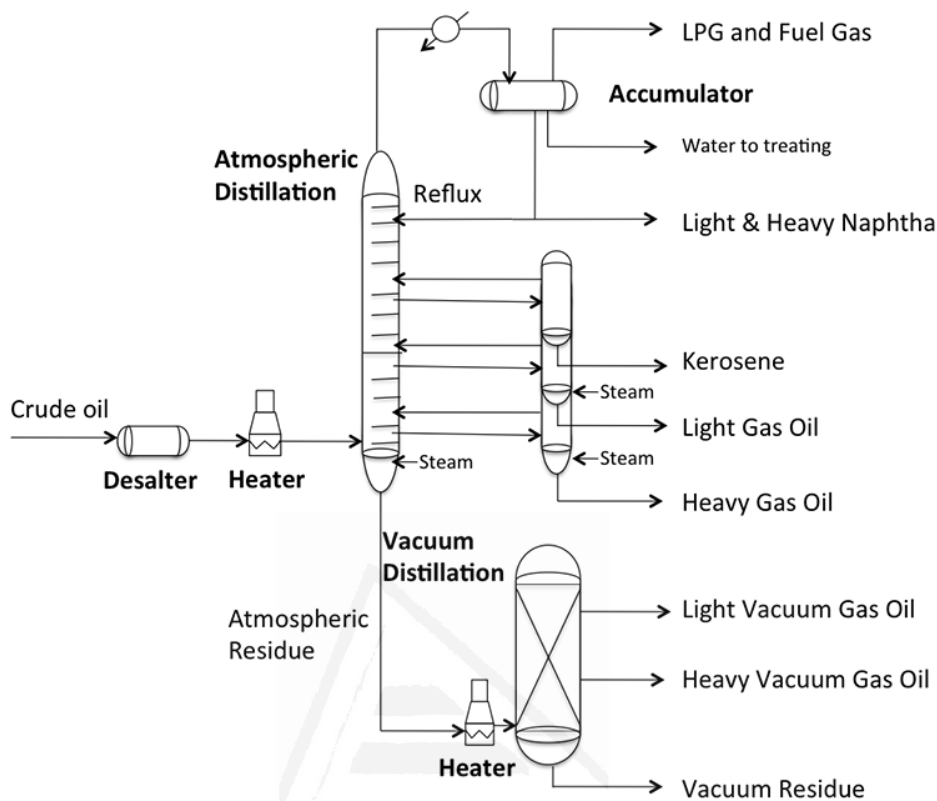


Figura 1.5. Esquema del refinado de petróleo. S. Eser and M. R. Riazi, "Crude Oil Refining Processes" In Petroleum Refining and Natural Gas Processing, Editors: M. R. Riazi, S. Eser, J. L. Peña, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, p. 105.

De forma simplificada, el petróleo se forma tras la descomposición de materia orgánica, vegetal y animal en los fondos oceánicos, formándose un producto compuesto por multitud de hidrocarburos de distinto tipo, entre los que se encuentran tanto hidrocarburos saturados, insaturados, y de cadenas más o menos largas, como algunos heteroátomos, donde destacan el azufre y el nitrógeno por su abundancia ¹⁷. Para llevar a cabo la separación de los hidrocarburos presentes se requieren procesos complejos de destilación donde se lleva a cabo la separación de los hidrocarburos más volátiles, Figura 1.5. Este proceso ocurre a presión atmosférica y posteriormente a vacío. Por último, la parte más pesada es sometida a un proceso de craqueo térmico para producir más cantidad de productos ligeros, quedando un residuo pesado de alto contenido en carbono.

En el proceso a presión atmosférica se obtiene como fondo un material denominado residuo crudo, el cual es sometido a un calentamiento a vacío, hasta una temperatura lo suficientemente elevada para que se produzcan reacciones de craqueo, dando como resultado un residuo denominado residuo de vacío. Dicho residuo está compuesto principalmente por asfaltenos y resinas. Se trata de un producto con mayor contenido en metales y heteroátomos, compuesto por multitud de anillos aromáticos unidos entre sí, con estructuras muy similares. Es un producto muy viscoso con alto contenido en carbono, que puede ser líquido o sólido a temperatura ambiente, el cual se suele utilizar para la obtención de breas y coques. La pirólisis de dicho material ha sido muy utilizada en el grupo de investigación LMA^{18, 19}, y se han producido muchos materiales partiendo de dicho residuo.

Puesto que es un material de alto contenido en carbono y con abundantes estructuras poliaromáticas, es capaz de formar estructuras de mesofase, produciéndose así una fase fluida de transición al calentar el material a partir de 400°C, de forma que es un material clasificado como grafitizable. Los sólidos obtenidos en la pirólisis pueden volver a fundir. En este caso se hablaría de una brea. El coque se obtiene cuando la formación de la mesofase está totalmente extendida y la fase de cristal líquido pasa a una fase sólida que no puede volver a fundir. El coque presenta un alto contenido en carbono, alrededor del 90%, con una estructura sólida y con abundantes dominios grafiticos, poseyendo un grado de cristalinidad bastante elevado para tratarse de un material carbonoso, siendo un precursor de carbono grafitizable.

1.1.3.2. Poliuretano como precursor de carbón

La industria de los polímeros ha alcanzado un auge enorme en los últimos años. La variedad de productos que se producen es inmensa dado que los plásticos se encuentran presentes en todos los ámbitos de la vida cotidiana y la sociedad. Entre todos los polímeros, este trabajo se centra en el estudio del poliuretano.

El poliuretano es el cuarto tipo de plástico más utilizado en el mundo, por debajo de otros famosos como el PVC (policloruro de vinilo), PET (tereftalato de polietileno)²⁰, etc. Sus aplicaciones radican principalmente en su baja densidad y

carácter aislante e inerte. El poliuretano en forma de espuma es ampliamente utilizado como aislante. Ejemplos conocidos son sus usos en viviendas y automóviles. Su gran aplicabilidad radica en que al ser inyectado en forma de espuma en una cavidad, este polimeriza, expandiéndose hasta ocupar todo el volumen disponible de la cavidad, de tal forma que esta queda sellada. La ventaja que proporciona es que no necesita un modelado previo de piezas, ya que se adapta al espacio requerido. Se trata del material que queda visible en forma de espuma densa naranja o amarillenta, una vez se derrumban casas o se rompe la tapicería de los coches.

El poliuretano de alta densidad se utiliza para otras aplicaciones, como por ejemplo para partes rígidas de vehículos, y también es ampliamente usado en la industria dado su carácter aislante, por ejemplo, en la industria siderúrgica del acero, donde se utiliza para aislar piezas calientes que transportan el acero a alta temperatura de otras estructuras y operarios. Dado el volumen de trabajo de esta rama industrial su uso alcanza grandes cotas.

El poliuretano es un polímero que abarca una gran cantidad de materiales. Se caracterizan por tener multitud de grupos carbamido, llamado también uretano, en su estructura, pudiendo tener diferentes cadenas monoméricas, variando la longitud y grupos en ellas, Figura 1.6. En cuanto a las espumas de poliuretano, se obtienen al mezclarse dos componentes, un diolol y un diisotiocianato, junto con diversos catalizadores, que en el contenedor se encuentran separados, y al ser expulsados a presión por la boquilla se mezclan dando lugar a la reacción química. La química detrás de este proceso es compleja y no tiene interés real en el marco de esta tesis. La explicación resumida es que se produce una reacción entre un diol y un diisotiocianato, reacción exotérmica que produce la evolución de gases como el CO_2 , agua y el mismo propelente, que se evapora formándose así la espuma, que al secarse adquiere rigidez.

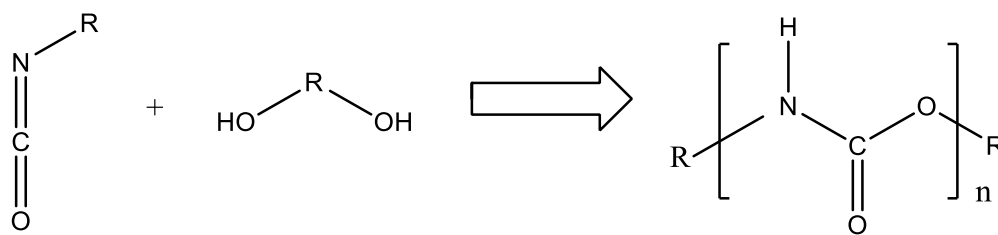


Figura 1.6. Esquema general de la reacción de polimerización del PU.

A pesar del amplio uso del poliuretano a nivel industrial, su reciclado es un problema ²¹. Se trata de un plástico termoestable, es decir, no es capaz de fundirse una vez modelado. Su forma de reciclaje consiste en triturar el material de residuo y usarlo como relleno en construcciones. Sin embargo, de esta forma pierde su característica de sellante, quedando sólo su capacidad aislante y su baja densidad como propiedades de interés. Dado que la síntesis de carbón a partir de otros polímeros, PVC, PAN, Polianilina, PET ^{22,23,24}, etc. es un proceso interesante, con buenas perspectivas, en este trabajo se ha pensado en incluir este polímero (PU) como material de partida para sintetizar carbones activos. Por otra parte, el hecho de que este precursor polimérico contengan átomos de N y O en su composición resulta muy interesante porque anticipa, a priori, un buen comportamiento para aplicaciones como la captura de CO₂.

1.1.3.3. *Materiales lignocelulósicos: cupuaçú*

El cupuaçú (CUP) ²⁵es un fruto dulce y grande, del tamaño de un melón o una sandía, con una gruesa corteza externa, muy dura y leñosa, y semillas en el interior del tamaño de uvas, muy consumido en Brasil, Figura 1.7. Dada la naturaleza de su cáscara, su consumo genera enormes cantidades de residuos sólidos. Ciertos grupos de investigación están realizando investigaciones con el fin de aprovechar dichos residuos para sintetizar carbones activos capaces de adsorber metano ¹⁹.



Figura 1.7. Fruta de Cupuaçu.

Se trata de un material compuesto por lignina y otros biopolímeros, estos últimos en menor proporción, que no presenta grandes diferencias con respecto a otros residuos vegetales procedentes de frutas, tales como el coco, huesos de melocotón o aceitunas. Su carbonización y activación ha sido estudiada en nuestro grupo de investigación en colaboración con la Universidad de Manaus en Brasil. Dadas las características interesantes que presenta, este residuo ha sido utilizado en el capítulo 5 de la misma forma que el residuo VR (procedente de refinería), para obtener carbones activos por activación con KOH y mezclas KOH/KCl con precursores de diferente naturaleza.

Puesto que se trata de un material compuesto por estructuras celulares más o menos paralelas, unidas entre sí mediante cadenas de moléculas orgánicas como lignina, celulosa y hemicelulosa, dispuestas de forma poco ordenada, la carbonización produce un carbón con dominios poliaromáticos pequeños, de forma que el material resultante se clasifica como no grafitizable.

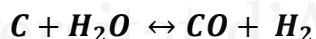
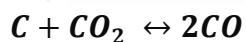
1.1.4. Activación del carbón

Los procesos de activación producen la formación de porosidad. En estos procesos el agente químico reacciona con el material de partida de forma que este último va perdiendo masa, al tiempo que se van creando canales. Los procesos de activación se dividen tradicionalmente en 2 categorías, activación física y activación química. Aunque lo cierto es que en ambas se dan reacciones químicas, se denomina activación física a aquellas donde los agentes activantes son gases, mientras que en la activación química se utilizan reactivos químicos bien sólidos o líquidos.

1.1.4.1. Activaciones físicas

Entre los gases más utilizados para la activación física se encuentran el aire, CO₂ y vapor de agua ²⁶, ²⁷. Este tipo de activación tiene como puntos fuertes que es un proceso relativamente limpio medioambientalmente, pues no se generan residuos sólidos. Sin embargo, al necesitar de temperaturas elevadas (comúnmente por encima de 600°C) y largos tiempos de activación, los rendimientos son, en comparación, más bajos que las activaciones químicas. Esto es debido a que se suele fijar la temperatura mínima a la cual se da la reacción y mantener dicha temperatura durante horas, para generar poco a poco la porosidad. La causa de este proceder se debe a que el exterior de las partículas o granos de precursor está más expuesto al gas activante con respecto al interior de las partículas, por lo que estas últimas sufrirán una menor activación. Si la reacción está demasiado favorecida, en vez de formarse porosidad en el interior de las partículas, se producirá la eliminación (activación) del exterior de las partículas.

Está asumido que las principales reacciones que se dan con estas activaciones son:



El proceso de activación es similar para CO₂ y vapor de agua, variando la reactividad de los mismos. El mayor desarrollo en la porosidad se produce en las primeras etapas al inicio de la reacción ²⁸. El gas activante reacciona eliminando primero los restos de material más desorganizado, formándose los primeros poros, y después creando pequeños poros por reacción con átomos de carbono superficiales que se encuentren en estructuras más ordenadas ²⁹. Si bien es cierto que las nuevas superficies formadas, como cualquier superficie, son más propensas a reaccionar debido a la deficiencia electrónica de los átomos superficiales, hay un cierto punto del proceso en el cual los poros se ensanchan por esta reactividad, ensanchando la porosidad sin obtener una ganancia real de área superficial, ya que los poros que se encuentren a menor distancia tenderán a juntarse o ensancharse.

Por último, es importante tener en cuenta que si se realizan activaciones a temperaturas elevadas o tiempos de activación muy largos, el rendimiento del proceso descenderá drásticamente, pues el gas se encuentra en contacto con el exterior de las partículas y con la superficie porosa, de forma que se producirá una disminución en la porosidad general, así como una nula formación de poros u ensanchamiento, dado que las reacciones producidas tenderán a la pérdida de material, comenzando así a colapsar la estructura porosa superficial del material.

1.1.4.2. Activación química

Se denomina activación química al proceso en el cual los agentes activantes se encuentran bien en estado sólido, o bien en disolución. Previamente al proceso de activación química (antes de ser sometidos a la temperatura a la cual se llevará a cabo la activación) es necesario hacer un mezclado o una impregnación de los precursores químicos con el precursor de carbón. Entre estos agentes activantes más usuales destacan el KOH, NaOH, H_3PO_4 , ZnCl_2 ,^{30, 31, 32, 33} siendo utilizados cada uno más eficazmente con un tipo de precursor que con otro.

KOH y NaOH resultan activantes adecuados tanto para materiales grafíticos, como residuos derivados del petróleo, breas, coques etc.^{18, 34} como para precursores poliméricos^{35, 36} o en materiales lignocelulósicos^{37, 38}. Variando las condiciones de activación se pueden conseguir carbones con diferentes características texturales, desde materiales con microporos estrechos hasta sistemas con una importante contribución de mesoporosidad, y con diferentes áreas superficiales de hasta más de 3000 m²/g. Las reacciones específicas no están perfectamente esclarecidas, habiendo multitud de hipótesis. En principio se conoce que en estas reacciones se producen diversos gases como H_2 , CO_2 y CO , y subproductos como K_2O , K_2CO_3 , potasio metálico y otros.

Se piensa que el KOH reacciona con los átomos de carbono situados en los bordes de las láminas de grafito o en la superficie, más propensos a reaccionar dada su deficiencia electrónica, y forma la porosidad reaccionando con dichos átomos. A su vez es sabido que los subproductos de la reacción reaccionan también

generando porosidad. Por un lado el potasio metálico a altas temperaturas reacciona violentamente generando poros ³⁹. Por otro lado, el carbonato potásico generado es también un activante utilizado a altas temperaturas para generar porosidad ⁴⁰. En cuanto al NaOH, la activación en materiales lignocelulósicos sucede de forma similar, formándose gran porosidad, mientras que a la hora de activar materiales grafitizables, el NaOH resulta mucho menos efectivo, generándose menor porosidad al utilizar las mismas condiciones de activación.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, este tipo de activaciones presentan rendimientos más elevados que las actividades físicas. Al haber un contacto íntimo entre las partículas la reactividad es siempre similar, de forma que el rendimiento está menos relacionado con el tiempo de activación y más con las condiciones (el uso de una temperatura inferior en la activación química permite mejorar el rendimiento). Además, puesto que se añade una cantidad fija de agente activante, una vez que la reacción alcance el equilibrio no habrá mayor desarrollo de porosidad.

Por otra parte, reactivos como FeCl_3 , H_3PO_4 y ZnCl_2 ^{30, 41, 42, 43}, son ampliamente usados para activar materiales lignocelulósicos y poliméricos, dado que son capaces de catalizar la ruptura de enlaces en cadenas poliméricas. Es por ello que no suelen ser utilizados en activaciones de materiales grafitizables. El mecanismo por el cual actúan estos activantes se basa en la ruptura homolítica de los enlaces que unen las cadenas poliméricas, actuando como ácido de Lewis, favoreciendo la ruptura de enlaces hidroxílicos, generando agua como residuo ^{44, 45}.

Otro agente de activación interesante para el PU (poliuretano) es el cloruro de zinc ⁴¹. Sin embargo, es un activante que está en desuso, dado que el cloruro de zinc es un contaminante peligroso y dañino, ya que se acumula en el fondo de ríos y depósitos de agua. Por ello, hoy en día es menos utilizado como activante.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, existen a su vez diferencias en cuanto al rendimiento de los procesos cuando se compara la activación química con la activación física. El rendimiento en las activaciones físicas es, en general, menor

que en el caso de las activaciones químicas. Si se comparan bajo condiciones similares de activación, esta diferencia está en torno a un 10-30%. En definitiva, las activaciones químicas desarrollan materiales más porosos, utilizando temperaturas inferiores y con mayor rendimiento. Esto es debido a que los precursores de partida, tienden a generar alquitranes al aumentar la temperatura. Dichos alquitranes son materiales volátiles, que al evaporarse no generan porosidad y disminuyen el rendimiento en el caso de la activación física, mientras que permanecen en la muestra cuando se aplica activación química. En este punto conviene resaltar que esos alquitranes remanentes durante la activación química pueden ser utilizados como agente ligante para la fabricación de monolitos.

1.1.5. Química superficial

Antes de ser activados, muchos precursores carbonizados presentan heteroátomos en su composición, entre los cuales destaca el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno. El hidrógeno se encuentra presente, bien formando parte de compuestos nitrogenados y oxigenados, como grupos alcohol, ácidos, o en las aminas que no sean terciarias, y a su vez se encuentra en las cadenas alifáticas y anillos o agregados aromáticos ⁴⁶.

Los grupos nitrogenados van desde las aminas primarias a las terciarias, en las cuales el nitrógeno se encuentra unido a 1 o 3 átomos de carbono, respectivamente. La abundancia de una amina u otra y su localización, si se encuentra formando parte de un anillo insaturado o a una cadena saturada, influirán en la basicidad del átomo de nitrógeno, lo cual hará que el carbón se comporte a su vez de forma diferente. Para procesos de adsorción de CO₂, son deseables las aminas primarias, pues interactúan más fuertemente con dicho adsorbato⁴⁷. En cuanto al metano se ha estudiado que los grupos nitrogenados aumentan también las interacciones con el gas, dando lugar a interacciones más fuertes, especialmente los grupos nitrogenados correspondientes a compuestos piridínicos ⁴⁸.

Por último, los grupos oxigenados se encuentran en multitud de formas en los carbones. Estos grupos pueden estar presentes mayoritariamente como ácidos, alcoholes, carbonilo y lactonas, aunque hay muchas más formas en que pueden estar en la superficie del carbón ⁴⁷, Figura 1.8.

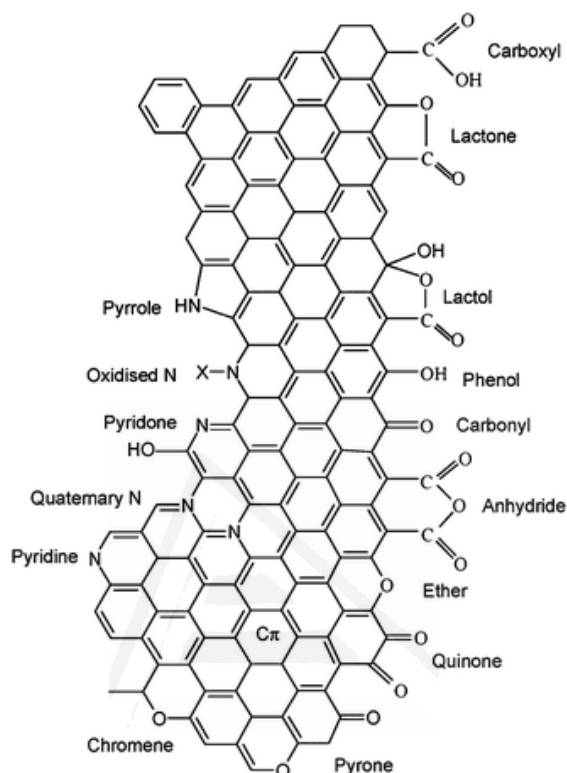


Figura 1.8. Grupos superficiales con heteroátomos presentes en el carbón activo ⁴⁹.

Los grupos oxigenados resultan de vital importancia en los carbones, ya que son los responsables de la hidrofiliidad de los mismos. Grupos polares más ácidos dotan al carbón de una mayor interacción con el agua, dada su mayor polaridad, y la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno. Por ello en muchas ocasiones se necesita variar la cantidad y la clase de grupos presentes, según las características del carbón que se desea obtener.

La influencia de la cantidad de grupos oxigenados en el proceso de adsorción de CO_2 ha sido estudiada mediante cálculo teórico ³¹. Estos estudios demuestran que estos grupos tienen cierta importancia en dicha adsorción, aumentando las interacciones adsorbato-adsorbente. Sin embargo, a la hora de adsorber metano la situación es opuesta, la presencia de grupos oxigenados tiende a disminuir las capacidades de adsorción ^{50, 51}. Al parecer al aumentar la hidrofiliidad de la

superficie por la presencia de grupos oxigenados, las interacciones de repulsión son mayores que las de atracción, de forma que disminuye el potencial de adsorción.

A la hora de llevar a cabo modificaciones superficiales se suelen seguir dos aproximaciones diferentes. Una posibilidad es partir de precursores ricos en heteroátomos de forma que al terminar la carbonización muchos de estos grupos permanecerán anclados en el carbón. La otra estrategia consiste en dopar los materiales finales para aumentar la cantidad de heteroátomos, por ejemplo, mediante reacción con amoníaco a altas temperaturas, o bien con especies oxidantes (mediante compuestos ácidos u oxidantes como HCl o ácido nítrico). Ambas estrategias presentan ciertos problemas o inconvenientes.

El amoníaco permite desarrollar grupos nitrogenados a partir de los 600°C. Sin embargo, es altamente tóxico, y su uso a las altas temperaturas necesarias, presenta multitud de problemas técnicos y de seguridad. Si bien es cierto que es posible realizar tratamientos con plasma de NH_3 ⁴⁶ estos siguen teniendo dificultades técnicas. Crear grupos oxigenados resulta más sencillo, pues se requiere de disoluciones ácidas a temperaturas entre los 25°C y los 100°C. Sin embargo, estos tratamientos presentan como inconvenientes la baja reactividad del carbón, la cual da lugar a pocos grupos superficiales, los cuales se desorben fácilmente. Además, dada la multitud de grupos posibles, es complicado seleccionar las condiciones apropiadas para generar unos u otros. También es posible enriquecer el carbón con grupos oxigenados aplicando cierta temperatura en una atmósfera con oxígeno ³¹, utilizando temperaturas y flujos bajos para no quemar el carbón. Sin embargo, este tratamiento tiene el inconveniente de que es muy complicado afinar el proceso de forma que se creen unos grupos y no otros en el proceso.

Por otro lado, partir de precursores con heteroátomos tampoco está exento de problemas. Si bien al realizar la carbonización, buena parte de los heteroátomos se mantienen en el material, al llevar a cabo cualquier activación, ya sea física o química, dichos grupos disminuyen drásticamente, pues son los más reactivos y están más débilmente anclados.

1.1.6. Aplicaciones del carbón activo

Los carbones activos presentan gran variedad de usos debido a sus propiedades. Es por ello que pese a ser un material descubierto hace varios siglos, su estudio y desarrollo sigue siendo de vital importancia. Presentan aplicaciones en procesos en fase gas y fase líquida, siendo en los segundos donde su uso está más extendido. Destacan sus aplicaciones en los campos de la industria farmacéutica, alimentaria y química.

En la industria farmacéutica es usado como adsorbente para intoxicaciones, así como de material transportador de fármacos. Debido a su baja interacción, resulta biológicamente compatible, y gracias a sus propiedades de adsorción, es capaz de almacenar medicamentos y liberarlos posteriormente en dosis adecuadas. Su uso para tratar intoxicaciones alimentarias se remonta a la antigüedad, debido a la alta disponibilidad de carbón y a su efectividad. En los últimos años el uso de formas alotrópicas del carbono como nanotubos, fullerenos y grafeno⁵², para tratar diversas enfermedades, y como biosensores, ha aumentado enormemente. Sin embargo, estos materiales, debido a su pequeño tamaño pueden resultar tóxicos, y son necesarios estudios muy exhaustivos de biocompatibilidad. A su vez, son materiales muy caros y difíciles de producir. Es por ello que el carbón activo sigue siendo el más utilizado ⁵³.

En cuanto a la industria alimentaria, es utilizado como blanqueador en el refinado de azúcar, siendo capaz de adsorber residuos indeseados para purificar el azúcar. También tiene un gran uso en el tratamiento y purificación de aguas, y de aditivos como colorantes, etc. El carbón activo es, a su vez, usado en empresas químicas, ya que es un buen soporte para catalizadores, para filtrar disolvente y gases, así como para tintes y pinturas.

Debido a que es en la industria alimentaria y farmacológica donde más uso se le da al carbón activado, sus aplicaciones en estado líquido son más numerosas, puesto que la mayoría de procesos involucrados en estas áreas, se producen en fase líquida, por ejemplo uso con fluidos corporales, filtrado de aguas, etc. Pese a ello

sus aplicaciones en el tratamiento de olores y filtrado de gases mediante mascarillas o filtros en chimeneas de fábricas, siguen constituyendo un volumen importante de aplicaciones del carbón activo.

1.2. PROBLEMÁTICA CO₂

En las últimas décadas, se ha visto como se producía un aumento gradual de los niveles de CO₂ en el planeta. Desde un punto de vista geológico, es muy probable que estas variaciones sean consecuencia de las actividades de los seres humanos. Los niveles de CO₂ han fluctuado a lo largo de la historia ^{54,55}, dándose intervalos de máximos y mínimos de forma natural en el planeta. Sin embargo, la mayoría de científicos están de acuerdo en que el ser humano tiene gran parte de culpa del reciente aumento, dado que el aumento de los niveles no corresponde a un aumento que lleve una velocidad geológica, pues los niveles son superiores a los mayores registrados mediante datación en hielo de hace 400000 años.

Otro fenómeno menos conocido de enorme trascendencia asociado al efecto invernadero es el oscurecimiento global, ejemplificado en la Figura 1.9. Se ha demostrado ⁵⁶ que, desde los años 50, la intensidad de luz solar ha ido disminuyendo, causado probablemente por los gases de efecto invernadero. Estos gases, junto con las partículas emitidas por la industria, a la par que impiden la salida de la luz de la atmósfera por verse reflejada, se impide también su entrada, y el balance final hace que llegue menos luz a la superficie terrestre.

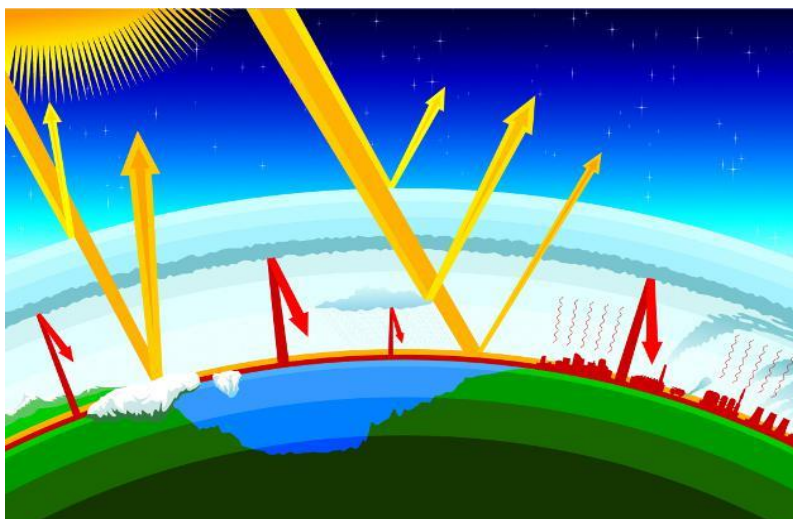


Figura 1.9. Efecto invernadero y el oscurecimiento global.

Dicho efecto ha sido comprobado midiendo la variación de los niveles de agua de depósitos agrícolas. Pese al aumento generalizado de temperatura en distintas regiones ^{57,58,59}, la incidencia de los fotones sobre el agua es también importante para su evaporación. Mediante mediciones sistemáticas de los niveles de agua, se llegó a la conclusión de que el llamado oscurecimiento era un proceso a tener en cuenta, ya que pese a esperarse un aumento en la evaporación, se encontró que cada vez ésta era menor ⁵⁶.

El oscurecimiento global lleva consigo consecuencias serias para el planeta. Menos luz implica menor fotosíntesis por parte de las plantas, lo cual propicia el aumento constante de niveles de CO₂. La diferente cantidad de agua evaporada también es un problema que propicia fluctuaciones en las lluvias y cambios en fenómenos con consecuencias catastróficas, como tornados, huracanes o el fenómeno llamado “el niño”^{60,61} y “la niña”⁶², fenómenos que ocurren cíclicamente. En estos fenómenos un aumento de la temperatura en zonas concretas de mares tropicales produce precipitaciones desmesuradas en Sudamérica y cuyo efecto, por las corrientes marítimas, influye en todo el planeta ⁶³.

El aumento de los niveles de CO₂ en la atmósfera lleva asociados consigo serios problemas medioambientales. Su constante aumento es generalmente aceptado como un desencadenante del efecto invernadero. La reducción de las emisiones de este gas es un tema recurrente en reuniones internacionales de países

y grandes compañías, y se han firmado multitud de acuerdos que van en la línea de limitar dichas emisiones. La mayor contribución a este aumento proviene de la industria, la producción de cemento y acero llevan asociadas la emisión de CO₂ en la descomposición de carbonatos y otros procesos involucrados. Entre otros procesos donde se emiten grandes cantidades de CO₂, cabe destacar aquellos usados para generar energía, que involucran la combustión de combustibles fósiles (derivados del petróleo, gas natural, carbón) y materiales lignocelulósicos, que se emplean en procesos industriales para la producción de acero, centrales térmicas y un largo etcétera. Por otra parte, las emisiones menos centralizadas, como las producidas por los automóviles, así como los aviones y barcos, son también los principales responsables de este aumento.

Los métodos actuales para reducir las emisiones de CO₂ principalmente se basan en la captura de CO₂ mediante quimisorción por aminas ⁶⁴. Dicho método acarrea diversas complicaciones, pues las aminas son corrosivas, de forma que el tiempo de vida de los reactores es limitado. Además, el proceso requiere grandes cantidades de energía para llevarse a cabo y su regeneración lleva asociada el consumo de elevadas cantidades de agua.

Una posible solución es el uso de adsorbentes en las salidas de gas de las industrias donde se produzca CO₂. Dicho gas, una vez almacenado, podría a su vez utilizarse, pues es necesario en multitud de procesos, teniendo un doble beneficio práctico. Es por todo esto que la investigación de adsorbentes eficaces para la captura de CO₂ supone un reto y es un tema de vital importancia. Una posible solución para reducir las emisiones puede estar basada en la utilización de filtros de adsorbentes en los puntos de emisión de las fábricas, capturando así el CO₂ y reduciendo el vertido de cantidades de este gas. Para este propósito se han preparado carbones activos que tenían enormes áreas superficiales, de hasta 3000m²/g, como los más deseables para este desempeño. Algunos autores han descrito que resulta igualmente importante que las dimensiones de los poros creados en el adsorbente sean las deseadas ^{65, 66}, pues son necesarios microporos muy estrechos para la captura efectiva del CO₂ a presión atmosférica.

En estas condiciones, los microporos mayores o mesoporos no son deseables ⁶⁷, pues no serían capaces de adsorber suficiente CO₂ a presión atmosférica, debido al menor potencial de adsorción, para retener el CO₂ lo suficientemente fuerte. Sin embargo, sí que es cierto que aunque no son útiles, estos poros pueden contribuir a que el carbón tenga un área superficial mayor. Muchos autores también otorgan gran importancia a la química superficial en el fenómeno de adsorción de CO₂ ^{23,31,19}, puesto que está demostrado que grupos nitrogenados, sobre todo los que poseen mayor basicidad de Lewis, tales como los nitrógenos terciarios, interaccionan más fuertemente con el CO₂, que los átomos de carbono del carbón. Sin embargo, dichos estudios no suelen obtener una correlación directa entre una mayor cantidad adsorbida y más grupos nitrogenados, pues muchas veces se comparan muestras con distinta porosidad, de forma que no son comparables, o se obtienen resultados que no varían. Estos antecedentes nos llevan a pensar que la porosidad es un factor incluso más determinante que la química superficial, conclusión que va en la línea con los resultados obtenidos en estudios realizados previamente en la Universidad de Alicante ²³.

1.3. PROBLEMÁTICA CH₄

El metano, al igual que el hidrógeno, son gases cuyas perspectivas de futuro como combustibles para vehículos llevan años incrementándose. Son gases mucho más respetuosos medioambientalmente, puesto que: i) no emiten los llamados NO_x, óxidos nitrogenados gaseosos que contribuyen en una enorme medida al efecto invernadero y responsables a su vez de fenómenos como la lluvia ácida y el smog fotoquímico y ii) no emiten CO, pese a que el metano seguiría llevando asociado la formación de CO₂. Ya existen grandes cantidades de vehículos cuyo funcionamiento se lleva a cabo utilizando gas natural, que contiene entre 90 y 100% de metano. Sin embargo, su utilización precisa de sistemas de almacenamiento que trabajan a elevadas presiones, superiores a 20 MPa, para proporcionar una autonomía razonable, puesto que el gas natural o metano a presión atmosférica posee una densidad energética muy baja. Sin embargo, aumentar la presión a 20 MPa para conseguir una autonomía de unos 300 km precisa de bastante energía. Una posible solución consiste en la utilización de sólidos adsorbentes capaces de

almacenar el gas a presiones moderadas, menos de 4 MPa, de forma que se consigan adsorber grandes cantidades de metano, sin necesidad de utilizar altas presiones (y por tanto sistemas de compresión caros). Este camino también conlleva ciertas dificultades, pues llenar los tanques de un material sólido aumenta el peso del vehículo. Por otra parte, es difícil encontrar un material que reúna las capacidades de adsorción requeridas para que se considere económicamente viable. El departamento de energía de Estados Unidos (DOE), fija la cantidad mínima en 0,5 g de metano por gramo de adsorbente, valor que coincide con la carga que se consigue al comprimir el metano a 25 MPa a temperatura ambiente, meta que ha sido alcanzada recientemente por un material ⁶⁸ tipo MOF, gracias a ser capaces de llevar a cabo la síntesis de forma que el material final fuera más denso.

Puesto que el funcionamiento de estos vehículos precisa de gas natural rico en metano, es vital ser capaz de separarlo de sus impurezas hasta unos límites, puesto que todo aquel gas presente en el gas natural distinto al metano reduce el rendimiento del vehículo. Entre dichas impurezas, una de las más abundantes es el CO₂. Una de las estrategias a la hora de abordar este problema, consiste en el uso de tamices moleculares para separar el CO₂ del metano y purificar por tanto el gas natural.

Los tamices moleculares, tal y como indica su nombre, son materiales capaces de separar moléculas por su tamaño ⁶⁹ o forma, de tal forma que una corriente de gas natural impurificada con CO₂ podría ser purificada con estos materiales, quedando el CO₂ atrapado en los poros del material y siendo expulsado el metano puro. Esta tecnología presenta ventajas con respecto a los métodos antiguos de destilación a la hora de llevar a cabo separaciones, pues resulta más sencillo y requiere de mucha menos energía y tiempo para realizarse. Los mecanismos por los cuales se produce la separación son dos:

i) Separación por interacciones: Se da cuando un adsorbato tiene una apetencia de adsorción o entalpía de adsorción mucho mayor que otro, sobre un determinado adsorbente, de forma que uno ocupa todas las posiciones superficiales disponibles y el otro adsorbato no consigue ser adsorbido. Este tipo de proceso se da más comúnmente en zeolitas o materiales con una química

superficial desarrollada. En materiales derivados del carbón no es tan relevante, ya que la química superficial del carbón es bastante escasa.

ii) Separación por tamaño de molecular: Ocurre cuando una molécula, por su tamaño, no es capaz de acceder a los poros del material, o las partículas son tan grandes en relación a los poros que la cinética de adsorción es muy lenta y por lo tanto los poros se llenan con otro adsorbato.

Dado que en este trabajo se utilizan materiales carbonosos, se llevará a cabo la aproximación basada en separación estérica. Se trata de un gran reto, dada la similitud de las dimensiones de CH_4 y CO_2 , pues el metano posee un diámetro cinético a 25°C de 0.39 nm, y el CO_2 de 0.33 nm. Al tratarse de una diferencia tan pequeña, es difícil sintetizar materiales con estas características.

1.5. OBJETIVOS

Los objetivos de esta memoria de tesis doctoral son el estudio sistemático del comportamiento de las espumas de poliuretano al ser activadas mediante diferentes métodos. Se pretende llevar a cabo un estudio de las diferentes activaciones de forma general, activaciones físicas con CO_2 y H_2O , así como activaciones químicas mediante ZnCl_2 y KOH , para evaluar las características generales que otorga cada activante en el producto final. De esta forma se podrá anticipar posibles aplicaciones en las cuales centrarse con mayor profundidad, basándose en las características porosas de los materiales obtenidos. Por ello las aplicaciones se decidieron en base a los materiales obtenidos. Se pretende de esta forma establecer unas bases del comportamiento para dichos materiales frente a las distintas activaciones, de forma que futuros estudios más detallados contarán con una base sobre la que comenzar.

Por un lado, se estudió la aplicabilidad de los materiales activados mediante KOH para la adsorción de CO_2 , puesto que los materiales obtenidos pueden presentar altas áreas específicas y un desarrollo muy grande de microporos. Los carbones preparados mediante activaciones físicas serán estudiados como posibles tamices moleculares para mezclas de gases de CO_2/CH_4 .

Se realizaron también estudios para mejorar el proceso de activación con KOH, añadiendo KCl como aditivo. A su vez, se pretende estudiar el mecanismo de la activación en sí misma, tanto de las reacciones como de los procesos que intervienen en la misma, para poder explicar el efecto del KCl. También se estudió en menor medida el efecto del NaCl como aditivo al activar con NaOH en vez de KOH, así como de la misma forma las reacciones y los procesos involucrados.

Por último, se estudiaron posibles aplicaciones biomédicas de los distintos materiales sintetizados, utilizándolos como adsorbentes de cloruro de mercurio y yodometano. Al ser el yodometano un pesticida muy nocivo y un material producido durante accidentes de fisión nuclear con gran capacidad mutagénica, y el mercurio ser un contaminante de sobras conocido, se probará la capacidad de adsorción de los materiales para dichos compuestos. A su vez, se estudiará la biocompatibilidad de los materiales carbonosos en tejidos humanos, derivados de distintos precursores, para abrir nuevas posibles vías de investigación en un futuro.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO II

MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo de tesis se citan y explican las técnicas de caracterización utilizadas para analizar los diferentes materiales sintetizados a lo largo de la memoria. De igual forma se explica la información que se obtiene de cada una de las mismas y las interpretaciones que se pueden obtener de los resultados que éstas arrojan. A su vez se habla de los procesos de síntesis, llevados a cabo de forma general, para los diferentes materiales y activaciones utilizadas.

2.1. CARBONIZADO DE LOS PRECURSORES

La reactividad de los precursores utilizados con los agentes activantes incorporados, tiene una estrecha relación con la estructura del material inicial. En el caso del carbón activo, el grado de carbonización y la estructura inicial del precursor dictamina en gran medida la reactividad del mismo ⁶. Por norma general, un mayor grado de carbonización, produce materiales con mayor concentración de láminas planas similares al grafito, pero con orientaciones más aleatorias. Al ser el grafito la forma más estable del carbono, dichos materiales suelen reaccionar en menor medida con activantes físicos y químicos.

Para la preparación de los carbones activados se va a utilizar principalmente una espuma de poliuretano, PU, de la marca Fischer, modelo “compact force”, salvo en los capítulos donde se estudia en profundidad la activación mediante hidróxidos, en cuyo caso, se usaron, además, otros precursores a parte del PU. El material PU fue previamente carbonizado solamente en el caso de las activaciones mediante hidróxidos. En el caso de las activaciones con ZnCl_2 , el precursor PU se añadía sin carbonizar, pues se ha observado que aumenta el rendimiento del proceso de carbonización a la par que se lleva a cabo la activación generando poros. En el caso de las activaciones físicas, tanto la activación como la carbonización se llevaron a cabo en el mismo horno, tras pesar la muestra carbonizada para calcular el rendimiento.

Como norma general, la espuma de PU original fue depositada en un recipiente y dejada secar al aire durante 7h, tiempo suficiente para que endurezca y, de esta forma, que pueda mantener la rigidez propia de dichas espumas. A

continuación, las espumas de PU ya secas, fueron trituradas y tamizadas entre 1-10 mm, para facilitar su manejo y poder usar cantidades mayores, dado que al poseer tan baja densidad se necesitarían volúmenes demasiado grandes de material para poder usar cantidades adecuadas.

Previo a su activación los precursores fueron carbonizados a diferentes temperaturas, entre 400-500°C, en hornos horizontales como el que se muestra en la Figura 2.1, utilizando tubos de cuarzo para llevar a cabo el proceso. Estos mismos hornos fueron utilizados para las activaciones de los carbonizados.



Figura 2.1. Tipo de horno utilizado.

Las carbonizaciones se llevaron a cabo aplicando una rampa de calentamiento de 10°C/min, durante 2h, y manteniendo una atmósfera inerte aplicando un flujo constante de nitrógeno de 150 mL/min. Una vez transcurridas las 2h, los hornos se dejan enfriar hasta 50°C antes de sacar la muestra. Tras cada activación el horno utilizado fue limpiado, bien mediante acetona, agua destilada, o mediante calentamiento en presencia de oxígeno.

En cuanto a la nomenclatura, las muestras se nombraron según la temperatura de activación; por ejemplo, para una muestra carbonizada a 400°C, se nombra como PU-C400.

2.2. ACTIVACIONES FÍSICAS

Entre las activaciones físicas, se estudiaron las 2 más comunes, activaciones con vapor de agua y con CO₂, pues son las más utilizadas y accesibles. Se pretendió llevar a cabo un estudio sin excesiva profundidad, en el cual se relacionaran las condiciones de activación de dichos gases con el tipo de porosidad desarrollada. Con ello se pretende establecer las bases del funcionamiento como activantes de dichos gases en materiales derivados del PU, de forma que quedarán cimentadas las bases para llevar a cabo estudios más exhaustivos de dichas activaciones en el futuro.

Las activaciones físicas se llevaron a cabo en un horno horizontal, siguiendo un procedimiento similar al de las carbonizaciones. Las activaciones con CO₂ se llevaron a cabo realizando un tratamiento térmico en atmósfera de CO₂, 80 ml/min, donde la muestra se calentó a 10°C/min hasta la temperatura de activación elegida en el intervalo de 800-950°C, donde la muestra se mantuvo un tiempo entre 6 y 12h. Para llevar a cabo las activaciones con vapor de agua, la muestra se calentó a una velocidad de 10°C/min hasta la temperatura de reacción elegida y un flujo de 80 mL/min de N₂. Paralelamente se añadieron dosis de agua a una velocidad de una gota cada 2 minutos mediante una espiral metálica que llega hasta al centro del tubo. Estas gotas se adicionan una vez alcanzada la temperatura deseada de activación (entre 600-850°C), de forma que las gotas se evaporaban inmediatamente. Para evitar la condensación en los extremos del tubo, que podría suponer un aumento de presión en el tubo, se recubrieron los extremos del tubo con lana de vidrio para mantener una mayor temperatura y evitar así la condensación de vapor de agua.

Para nombrar las muestras, se trató de incluir en el nombre las diferentes condiciones de activación siguiendo el siguiente esquema: PUC (primer dígito de temperatura de carbonización) (gas usado: W para vapor de agua, o CO₂) (temperatura de activación en °C) (tiempo de activación). Así, por ejemplo, un material activado con vapor de agua a 800°C durante 1h, carbonizado a 500°C quedaría como: PUC5W 800 1H. Siempre se mantuvo una rampa de calentamiento de 10°C/min, flujo constante de CO₂ de 80mL/min en el caso de las activaciones con

CO₂, y una gota de agua cada 2 minutos en el caso de las activaciones con vapor de agua.

2.3. ACTIVACIONES QUÍMICAS

Los agentes químicos utilizados fueron hidróxidos de sodio y de potasio, así como cloruro de zinc, si bien se llevó a cabo un estudio más exhaustivo de las activaciones mediante KOH, pues es la más utilizada y exitosa de las 3 para carbones activos. Por ello se estudiaron diferentes condiciones de activación, con el fin de indagar más profundamente en las condiciones de activación y el desarrollo de la porosidad que producen en el material.

Las activaciones químicas se realizaron mediante un mezclado físico de los precursores con el agente químico. Los precursores fueron previamente carbonizados, en el caso de activación mediante KOH y NaOH, y sin carbonizar en el caso de activar mediante ZnCl₂. Tras la carbonización, las muestras se molturaron en un molino de bolas de acero a 300 rpm durante 15min o hasta obtener un polvo fino. Se pudo observar que algunos materiales no se trituraban bien en presencia del activante en forma de lentejas, al ser más esponjosos. En este caso la solución fue romper varias lentejas para obtener partículas afiladas, lo cual resultó en una estrategia efectiva. Algunas muestras se prensaron en un molde cuadrado de 12 cm aplicando 1 tonelada de presión, para conformar monolitos. Este procedimiento se llevó a cabo pensando en que habría una activación más homogénea en los monolitos frente a las muestras en polvo, y para facilitar el manejo de las mismas.

En el caso de las activaciones donde se añadieron otras sales, como KCl y NaCl, a modo de aditivo, el procedimiento fue similar, añadiendo dichas sales durante el mezclado en el mortero. La cantidad añadida se indicó como un porcentaje molar del aditivo con respecto al activante. El resto de procedimientos, activación y lavado se llevaron a cabo de igual forma que en las muestras sin dichas sales.

La activación se llevó a cabo de nuevo en un horno horizontal en una atmósfera de nitrógeno variando las condiciones. Tras esto las muestras fueron

lavadas con agua destilada en agitación hasta pH neutro, y después con disolución 0,1M de HCl durante 30 min, cerciorando que el pH se mantiene ácido, y por lo tanto hay un exceso del mismo y no quedan residuos alcalinos. Por último, se volvían a lavar hasta pH neutro y se secaban a 70°C durante unas 12h.

En cuanto a la forma de nombrar las muestras, se siguió el siguiente esquema: PU-C(T_{carb} en °C)-A($T_{\text{activación}}$ en °C)-(relación másica Carbón:Activante)-(rampa de calentamiento en °C/min). De forma que una muestra carbonizada a 500°C, activada a 700°C, con una relación C/AC de 1:2, y una rampa de 10°C/min sería: PUC5-A700-1:2-10. En caso de series de muestras donde algunos parámetros fueran comunes, estos se obvian y no se especificaron en el nombre, al igual que no se nombra el flujo o el tiempo de la activación, pues siempre se mantuvo un flujo de 150mL/min de Nitrógeno y un tiempo de activación de 2h. En las muestras con otras sales, se especificó la cantidad de sal añadida con un porcentaje al final del nombre.

2.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

Para llevar a cabo una caracterización de la superficie porosa de las muestras se recurrió a las isotermas de adsorción. Gracias a ellas y los cálculos asociados a las mismas es posible determinar muchas características de la textural porosa de la muestra.

Las isotermas de adsorción a temperatura criogénica son técnicas que consisten en la medición, a temperatura constante, de la cantidad de gas que es adsorbida en un determinado material. Estos estudios pueden aplicarse a una gran variedad de gases. Para llevarlas a cabo se mide la diferencia de presión en un punto del sistema (cruceta), una vez añadida una cierta dosis de gas en la celda del material a estudiar. De este modo se puede calcular, mediante la diferencia de presiones, conociendo el volumen de la celda o volumen muerto, la cantidad de gas adsorbido. Tanto la cantidad final adsorbida como la forma de la curva que se obtiene tras el proceso de adsorción son importantes y arrojan datos sobre la cantidad y el tipo de porosidad presente en las muestras.

Se utilizó un aparato AUTOSORB-6 de la marca QUANTACHROME INSTRUMENTS para los análisis. Previamente a estas medidas se llevó a cabo una desgasificación de las muestras a 250°C durante 4h bajo condiciones de alto vacío (del orden de 10^{-4} mmHg). Esta evacuación debe asegurar que toda la porosidad estaba disponible para interactuar con el adsorbato.

A la hora de llevar a cabo los análisis de adsorción es necesario definir varios parámetros del análisis, estos son, el tiempo de equilibrio y el intervalo de tolerancia. El tiempo de equilibrio se define como el tiempo al cual se comprueba si la muestra se encuentra en equilibrio, equilibrio que se comprueba fijando el parámetro del intervalo de tolerancia. De esta forma, si durante el tiempo de equilibrio definido, los valores de presión varían en menor medida al intervalo de tolerancia, se considera que la adsorción a dicha presión ha alcanzado el equilibrio, y prosigue la medida mediante la adición de una nueva dosis de adsorbato. En caso de ser la desviación de los puntos mayor al intervalo de tolerancia, el equipo considera que no se ha alcanzado el equilibrio y continúa midiendo más tiempo, hasta que la variación se encuentre en el rango permitido. En nuestros experimentos se utilizaron tiempos de equilibrio entre 200-300s, según la estrechez del poro de las muestras, así como un intervalo de tolerancia de 0,02 Torr/min.

Los fenómenos de adsorción son complejos, y han sido muy estudiados y bien descritos en la literatura ^{70, 71, 72}. Brevemente, se trata de un proceso en el cual moléculas quedan adheridas a la superficie de un material de forma no permanente, de forma que no se forma un enlace químico. Esas fuerzas de atracción son fuerzas electrostáticas débiles de Van Der Waals. El proceso de adsorción en materiales porosos es similar, salvo que se produce un fenómeno de incremento del potencial de adsorción debido a la presencia de superficies cercanas, siendo este potencial variable en función del tamaño del poro o la cavidad, Figura 2.2.

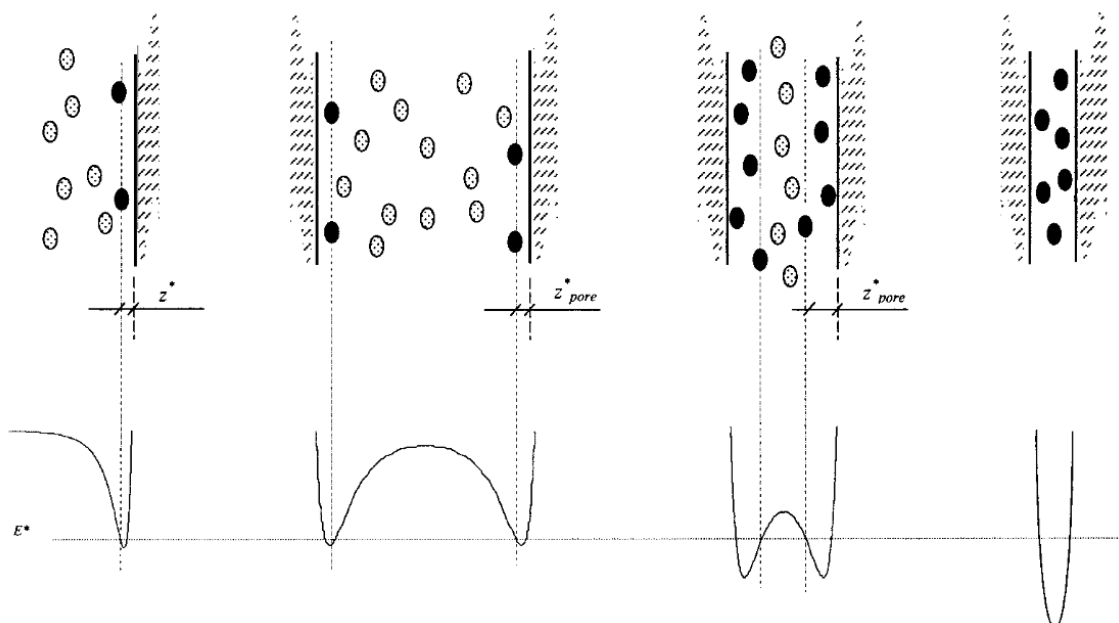


Figura 2.2. Perfiles de energía potencial en función de la anchura de los poros ⁷³.

A medida que las superficies del poro se acercan, el potencial de adsorción va haciéndose más grande, pues los perfiles de energía potencial se van solapando, hasta llegar a un punto donde ambas superficies comparten una misma función. Una vez los potenciales de adsorción quedan totalmente solapados, se obtiene un único pozo de energía potencial, donde el potencial de adsorción es máximo y las moléculas de gas serán adsorbidas más fuertemente. Esta situación es típica de cavidades en el rango de la microporosidad.

Las isothermas de nitrógeno de este trabajo fueron realizadas a $-195,8^{\circ}\text{C}$, que es la temperatura de vaporización. Bajo estas condiciones de temperatura se produce la adsorción tanto en los microporos como en la mesoporosidad (incluso en ocasiones se produce condensación en el espacio interpartícula), pudiéndose establecer fácilmente la cuantificación de la monocapa y de esta forma aplicar la ecuación BET, la cual es un estándar para comparar materiales adsorbentes. A pesar de que presenta serias divergencias en su base teórica, pues asume ciertos principios que no son correctos, tales como que las superficies del sólido son uniformes y sin rugosidad, que el calor de adsorción es el mismo en toda la superficie, y que éste no varía con las sucesivas capas de moléculas adsorbidas, pese a esto permite obtener valores de superficie específica—que son aceptados

como válidos en el campo de la adsorción. Por otro lado, las isothermas de CO₂ se utilizan para el estudio de los microporos más estrechos, ya que el CO₂, al tener un diámetro cinético menor que el nitrógeno y realizarse la isoterma a una temperatura muy superior 0°C vs. -195,8°C, es capaz de ser adsorbido en poros donde el nitrógeno no es capaz de acceder. Tanto en el caso de las isothermas de N₂ como de CO₂, los datos de la isoterma pueden tratarse para obtener el volumen de microporos, tras aplicar la teoría DR y, obtener valores de la distribución de poros mediante DFT.

2.4.1. Ecuación BET

La ecuación Brunauer, Emmet y Teller ⁷⁴, de donde provienen las siglas BET, es una ecuación que deriva de la isoterma de Langmuir, tras asumir una serie de postulados. Langmuir está pensada para una adsorción en monocapa. Por su parte BET asume que se da una adsorción en multicapas, y aplica la ecuación de Langmuir a las capas de gas adsorbido consecutivas que van formándose. También postula que el calor de adsorción es igual al calor de condensación del gas, y que se mantiene constante en todas las capas. Además, una vez alcanzada la presión de saturación del gas, este formará infinitas capas, con lo cual condensará en forma de líquido. Supone, al igual que Langmuir, que todos los sitios de adsorción son iguales, pero añade que las moléculas de gas interactúan también con las moléculas adyacentes, cosa que Langmuir no contempla. Realizando todas estas suposiciones se obtiene la ecuación:

$$\frac{P/P_0}{n \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_M \cdot C} + \frac{C - 1}{n_M \cdot C} P/P_0$$

Con ella se puede calcular la capacidad de la monocapa e, indirectamente, el área superficial del material. Sin embargo, se trata de un valor estimativo ⁷⁵, puesto que se analizan los puntos en un rango que se supone corresponde a la formación de la monocapa, cuyo criterio de dicho rango se sigue acorde a los experimentos realizados en B. Bering et al.⁷⁶. La representación lineal debe ser ascendente, y el parámetro C, puesto que corresponde a una constante de interacción nunca puede ser negativo.

El cálculo de la superficie BET se utiliza a modo de comparación en multitud de trabajos ^{77,78}. Este cálculo permite estimar la cantidad de gas adsorbida en la monocapa, que corresponde al primer llenado más vertical, y relacionándolo con el diámetro cinético del gas adsorbido permite obtener el área ocupada por esa monocapa. También se pueden obtener datos sobre la intensidad de las interacciones entre el gas y el adsorbente. Cuanto mayor sea la constante C, mayores las interacciones de adsorción.

A su vez la forma de la isoterma, que representa el llenado de los poros en función de la presión aplicada, arroja mucha información sobre la cantidad y forma de los poros. La mayoría de los materiales sintetizados en este trabajo son del tipo microporoso (isoterma tipo I según la IUPAC). Al ser poros tan estrechos el potencial de adsorción es muy alto, de forma que a muy baja presión las moléculas de gas son adsorbidas casi en la totalidad de los poros.

En ocasiones se consigue obtener materiales con áreas superficiales BET superiores a 3000 m²/g, lo cual es en teoría imposible, pues el límite teórico de superficie que puede alcanzar un carbón activo es de 2630 m²/g, que es la superficie específica de una lámina de grafeno. Estas cifras por lo tanto, no han de entenderse como una superficie con significado físico, donde tenemos unos ciertos metros de superficie por gramo de material, sino más bien en relación a la cantidad adsorbida.

Al situarse 2 láminas de grafeno a una cierta distancia, si se encuentran lo bastante cerca, el potencial de adsorción es capaz de solapar ambas funciones creando una adsorción total mucho mayor, haciendo que el nitrógeno adsorbido se encuentre en un estado similar al licuado, de forma que pueden empaquetarse más moléculas, haciendo que los cálculos de las superficies BET arrojen resultados *a priori* difíciles de explicar.

2.4.2. Ecuación DR

Para estimar el volumen de poros, y el volumen de microporos de las muestras, se recurre a la ecuación de Dubinin-Radushkivech (DR) ⁷⁰. La ecuación DR se basa en la teoría de potencial de Polany. Dicha teoría se basa en asumir, que las

superficies tienen asociado un potencial de adsorción, y que para que una molécula se adsorba, tiene que estar a una distancia en la cual, el potencial sobre ella sea mayor al calor de condensación de dicho gas. Aplicando la teoría del potencial químico se puede calcular el potencial de adsorción en función de la concentración de gas.

La aportación de Dubinin y Radushkevich consistió en darse cuenta, de que las curvas de adsorción en los mismos adsorbentes, para diferentes adsorbatos, eran muy similares en forma y, por lo tanto, se ajustan a una misma ecuación. En esta ecuación la variación se da por las diferencias en un parámetro de la misma, el cual relacionaron con el potencial de adsorción de dicho adsorbato en el adsorbente.

Mediante este razonamiento, se obtiene la ecuación DR, mediante la cual es posible calcular el volumen de poros a una fracción de llenado dada, haciendo posible que el cálculo del volumen total y el volumen de microporos presentes para diferentes gases.

$$\log V_{liq} = -D \cdot \log^2(P_0/P) + \log V_{micro}$$

Esta ecuación fue aplicada a las isothermas de Nitrógeno a $-195,8^{\circ}\text{C}$ y de CO_2 a 0°C , ya que es un parámetro muy utilizado en estudios de adsorción^{79, 80}. La diferencia entre el volumen de microporos de nitrógeno y el de CO_2 , es un indicativo del tipo de porosidad de la muestra. Si hay un volumen de microporos de CO_2 o poros estrechos superior al volumen de microporos de nitrógeno, esto significa que hay una proporción de poros tan estrecho que el nitrógeno no es capaz de penetrar en ellos, pero sí el CO_2 . A su vez, si el volumen de total de poros calculados para el nitrógeno es superior al de CO_2 , significa que la porosidad estrecha en la cual el CO_2 es capaz de adsorberse, es menos abundante, de forma que el tamaño medio de los poros es mayor que en el caso de ser la adsorción de CO_2 mayor. Por último, la coincidencia de ambos volúmenes de microporos significaría bien que hay un tamaño de poro muy homogéneo y estrecho en el cual ambos gases se adsorben o bien, que hay ciertos huecos donde el nitrógeno no penetra por ser muy estrechos

y el CO₂ sí, mientras que hay otros más anchos donde el nitrógeno se adsorbe y el CO₂ no, de forma que en el balance total ambos gases llenan el mismo volumen.

2.4.3. Tipos de isothermas

Las isothermas de adsorción de N₂ a -195°C se pueden agrupar en varios conjuntos según la forma que posean las isothermas según el criterio de la IUPAC ¹⁴. Las isothermas microporosas ya nombradas o tipo I, donde la alta afinidad por el adsorbato dada la estrechez de los poros, provoca un rápido llenado de casi todos los poros a presiones bajas, dando como resultado la forma característica del escalón, donde al terminar el llenado el aumento de presión no se traduce en mayores adsorciones, pues todos los poros se encuentran llenos. Las isothermas tipo IV, cuya forma corresponde a un material típicamente mesoporoso, donde tras adsorberse el gas en los microporos, comienza el llenado de poros más grandes a mayores presiones, y dado que el proceso de llenado es diferente al de desorción, se suelen producir ciclos de histéresis más o menos acentuados. Tipo II y III o no porosas, donde se da condensación entre las partículas del material o en los macroporos, siendo la diferencia que en las de tipo no se produce una etapa en la formación de la monocapa. Y por último las más específicas, las isothermas tipo V y VI, correspondiente a materiales no porosos, en los cuales se producen ciclos de histéresis debidos a la condensación del material en los poros y adsorción en multicapas respectivamente, Figura 2.3.

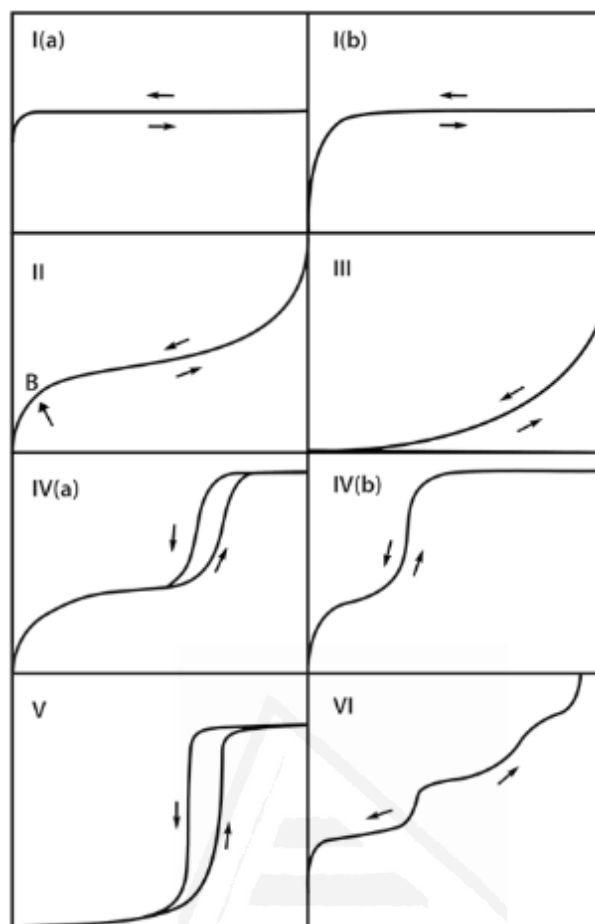


Figura 2.3. Tipos de isothermas según el criterio IUPAC ¹⁴.

Por otro lado, cuánto más anchos sean los poros, se necesitarán mayores presiones para que las moléculas de gas se adsorban. Por ello, las isothermas donde el llenado es más paulatino indican la presencia de poros más anchos. Cabe mencionar los procesos de histéresis, es decir, procesos donde la desorción se desvía de la rama de adsorción, pues también arrojan información sobre la porosidad del material.

La histéresis en la desorción se produce cuando el llenado de los poros se produce de forma diferenciada con respecto al mecanismo de vaciado. Es algo característico de los mesoporos. Se debe a que el calor de adsorción necesario para formar las capas de moléculas de gas adsorbidas, es menor que el necesario para que, al bajar la presión, dichas moléculas comiencen a desorberse. El fenómeno se debe a varios factores. En primer lugar, mientras que las moléculas se van adsorbiendo paulatinamente, en la desorción todas están cohesionadas en el poro

y, el potencial necesario para que salgan será mayor, dada la mayor compactación del componente gaseoso. Por otro lado, la tensión superficial también tiene un papel fundamental. Al quedar las moléculas adsorbidas en el poro por condensación capilar, en el extremo del mismo se formará una interfase o menisco de moléculas, cuya tensión superficial intrínseca hará que su desorción requiera de menores presiones para que tenga lugar.

Los ciclos de histéresis se agrupan en 6 categorías según la IUPAC. De la forma del ciclo se obtiene también información sobre el tipo y morfología de los poros. La histéresis de la isoterma H1 es debida a la presencia de poros cilíndricos de tamaño regular, como en la MCM-5, donde el plateau o la zona plana de desorción es estrecha. La isoterma con ciclo tipo H2 es típico de óxidos metálicos mesoporosos. En los tipos H3 y H4, se dificulta la diferenciación entre mesoporos y condensación capilar interpartículas, pues la adsorción final corresponde con este tipo de adsorción entre los macroporos del material.

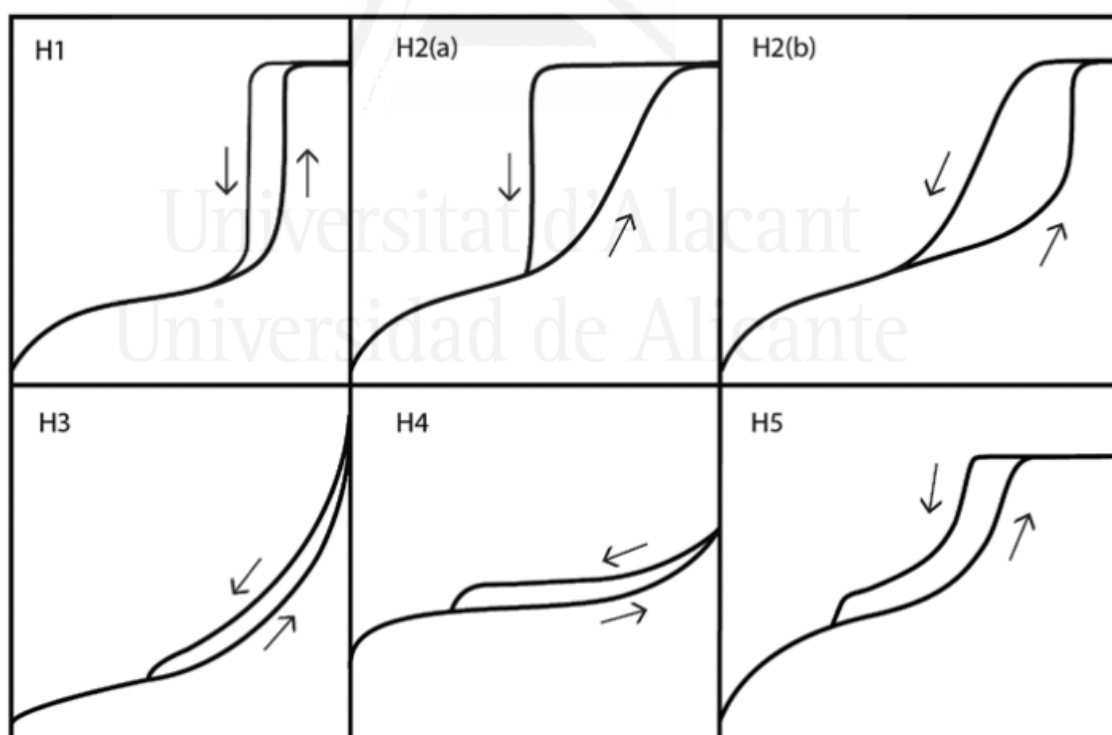


Figura 2.4. Tipos de ciclos de histéresis según el criterio IUPAC ¹⁴.

Cabe mencionar también las isotermas de CO₂. La información sobre la muestra que aportan estas isotermas es bastante similar a la del nitrógeno a -

195,8°C. Sin embargo, estas isothermas suelen realizarse a 0°C. Sin embargo, no es posible aplicar la teoría BET para el cálculo de la superficie, pues una de las bases de la teoría radica en la adsorción en multicapas, y el CO₂ a esta temperatura no se adsorbe en multicapas, ya que la presión de vapor y la interacción con el carbón es demasiado pequeña para ello. No obstante, sí se puede aplicar el método DR, el cual, además, debido al menor tamaño del CO₂, es capaz de aportar información sobre la porosidad más pequeña.

La forma de estas isothermas, similarmente a las de nitrógeno, aporta información sobre la interacción de la porosidad del material con el adsorbato. Isothermas casi lineales (línea azul en la Figura 2.5) son propias de materiales que presentan poca afinidad por el CO₂, ya sea por su química superficial o por poseer poros demasiado anchos incapaces de interactuar fuertemente con el gas.

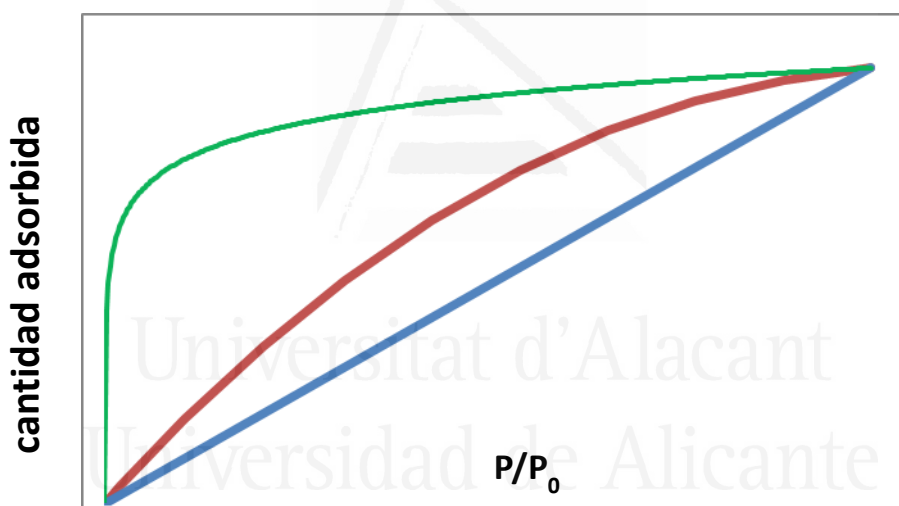


Figura 2.5. Representación ilustrativa de diferentes isothermas de CO₂.

En la Figura 2.5 se muestran los dos ejemplos extremos. La forma de la curva de color verde, corresponde a una muestra que presenta una alta afinidad con el CO₂, llegando casi a la quimisorción, muy similar a las isothermas tipo I de nitrógeno. Es la forma más asociada a materiales muy reactivos como zeolitas o MOFs, donde hay un llenado de poros muy acentuado al inicio dada la alta interacción con el gas, y luego un llenado muy leve.

La forma de la curva de color azul se asociaría con materiales con muy poca afinidad por el CO₂, como ya ha sido mencionado anteriormente, pues al haber un

llenado de los poros con una pendiente constante, indica que el potencial de adsorción es igual en todo momento (Ley de Henry).

Por último, las adsorciones típicas de carbones tienen la forma de la curva roja, encontrándose un comportamiento intermedio entre los dos extremos indicados. Cuanto más similar sea la gráfica roja a la verde, significará una mayor afinidad del adsorbente por el CO₂. En el caso de los carbones, esa mayor afinidad estará producida principalmente por un tamaño de poro muy similar al diámetro del CO₂ más que por interacciones específicas, si bien la química superficial también puede jugar un papel importante en el proceso de adsorción.

2.4.4. Determinación de la distribución de porosidad: método DFT (teoría del funcional de densidad)

La teoría DFT (Density functional theory) ^{81,82}, es una teoría que aplica la mecánica cuántica a diversos sistemas físicos. Se basa a grandes rasgos en aplicar una función de densidad electrónica al sistema, simplificando cálculos que de otra forma no sería posible realizar con la ecuación de Schrödinger. Al considerar los electrones como funciones de densidad electrónica, no es necesario tener en cuenta la aportación o las interacciones de todos los electrones del sistema por separado.

Al aplicarla a procesos de adsorción, esta técnica permite obtener valores de distribución de porosidad en el material, es decir, la cantidad de poros de cada tamaño que se encuentran presentes en la muestra. En concreto se utiliza el QSDFT (Quenched Solid Density Functional Method) para las isothermas realizadas con nitrógeno, y el NLDFT (Non Local Density Functional Method) para las isothermas de CO₂. La diferencia reside en que el QSDFT tiene en cuenta la rugosidad de los materiales y la presencia de defectos ⁸³, mientras que el NLDFT considera poros uniformes de láminas de grafito tipo sp².

En conjunto con los resultados obtenidos mediante la calorimetría de inmersión, es posible obtener una caracterización muy precisa de los poros presentes en los materiales, confirmando los resultados teóricos que arroja la

teoría DFT con los resultados prácticos que se obtienen de la calorimetría de inmersión (que se verá a continuación). Si DFT anticipa que una muestra tiene una alta proporción de un cierto tamaño de poro, al realizar la calorimetría con un solvente de tamaño similar al poro indicado, se debe producir mucha adsorción de ese solvente y por lo tanto se desprenderá mucho calor.

2.5. TÉCNICAS DE ADSORCIÓN DE GASES: ENSAYOS DE CINÉTICA

Los experimentos de cinética, se refieren a la evaluación de la velocidad a la cual se producen los fenómenos de adsorción de un material ^{31 19}. En este caso, fueron realizadas para estudiar el proceso de separación de CO₂ y CH₄. Estos experimentos se llevaron a cabo con un equipo de vidrio, el cual permite aplicar ultra alto vacío. El equipo está estructurado en diferentes zonas conectadas por válvulas para poder realizar vacío o llenado de gases en diferentes áreas compartimentadas, lo cual permite aplicar presión o vacío a unas muestras y a otras no.

El equipo consta de medidores de presión y tiempo informatizados para obtener los gráficos de variación de presión con el tiempo. La medida de vacío se realiza con un medidor PIRANI. Este medidor se usa para comprobar que el equipo está en ultra alto vacío, mientras que la cruceta tiene otro medidor, en este caso de presión (rango de 0 a 1000 mTorr), para hacer medidas de cantidad adsorbida. Con los valores de presión inicial y final, y conociendo el volumen del reactor y demás parámetros, se pueden calcular los moles de gas adsorbidos en función del tiempo. Para la realización de las cinéticas se aplicó una dosis de gas constante de 700mmHg de ambos gases, expandiendo esa dosis al sistema que contiene la muestra y registrando esos cambios de presión en función del tiempo.

El procedimiento experimental seguido se resume en:

Una vez desgasificada la muestra mediante un programa de calentamiento a 200°C durante 4h, se aplica una dosis de Helio de cantidad conocida. Sabiendo el volumen que ocupa, que corresponde al volumen del compartimento donde se mide la presión de la dosis, se abre la llave que va hasta la muestra y se mide la

diferencia de presión tras la expansión. Con estos datos es posible calcular el volumen muerto que ocupa el bulbo con la muestra puesto que el Helio a 25°C no se adsorbe. El procedimiento es el mismo para todos los gases a analizar, conociendo el volumen muerto se puede calcular la cantidad adsorbida por diferencia.

Una vez medido el volumen muerto, se procede a los estudios de cinética de adsorción del gas sonda seleccionado. Se establece como criterio para evaluar la cinética de adsorción la cantidad de gas que la muestra adsorbe a los 2 minutos. Sin embargo, de la forma de la curva a tiempos largos también se pueden obtener otros parámetros ⁸⁴. De forma análoga a lo que sucede en una isoterma en equilibrio, una adsorción inicial muy rápida, seguida de una adsorción paulatina sugiere una cinética de adsorción rápida, mientras que un llenado más suave, donde la pendiente inicial tenga un cierto ángulo, sugiere cierta dificultad o impedimento en el llenado de los poros.

Se hace necesario en ese punto introducir el término diámetro cinético de un gas. La definición está íntimamente relacionada con el recorrido libre medio y la densidad de partículas del medio. Se trata de una medida que hace referencia al tamaño de una cierta molécula en el seno del gas, pues al estar sometida a colisiones con las partículas de su entorno, éstas se comportan como si efectivamente su diámetro fuera mayor del que realmente es. Además, es inversamente proporcional al recorrido libre medio y la densidad de partículas, puesto que si hay más distancia entre colisiones, las moléculas de gas se moverán más distancia antes de chocar, comportándose como si efectivamente fueran más grandes de lo que su diámetro molecular indica. Es por ello una medida más realista a la hora de hablar de procesos de adsorción en procesos que no estén en equilibrio.

Dado que los gases a evaluar en esta memoria poseen diámetros cinéticos muy similares, (0.33 nm del CO₂, frente a 0.39 nm del metano), siendo más pequeño el CO₂, su separación supone un desafío. Con el procedimiento descrito en esta sección se evaluaron los carbones activados con CO₂, puesto que la porosidad formada es la más estrecha y, por tanto, la más idónea para esta separación. Además, debe tenerse en cuenta que estos experimentos exigían unas condiciones

muy exigentes. En un experimento en condiciones reales, el gas natural contiene diferentes proporciones de gases, de forma que la presión parcial es, en algunos casos, menor que en estos experimentos. De esta forma, la presión a la que se adsorbe el metano es superior a la que tendría en un caso práctico, en cuyo caso sería más plausible que no fuera adsorbido.

2.6. CALORIMETRÍA DE INMERSIÓN

Esta técnica permite estudiar la porosidad de un material, en base a las diferencias de accesibilidad, y la intensidad de las interacciones entre una molécula sonda en fase líquida y la superficie del sólido a analizar. Dado que el carbón activo puede considerarse un material inerte, las interacciones de este con un líquido dado vienen condicionadas, casi exclusivamente, por su porosidad. Con esta técnica se puede estudiar el tamaño de los poros, resultando muy útil, por ejemplo, para corroborar las distribuciones de tamaño de poro obtenidos mediante DFTs. En este caso concreto, se pretende utilizar la calorimetría para estudiar el comportamiento de materiales que actúan como tamiz molecular, es decir, materiales con poros de pequeño tamaño capaces de discriminar moléculas en el rango de los nanómetros.

La calorimetría de inmersión también fue usada para ratificar que las interacciones producidas en los procesos de adsorción de CO₂, eran producto del diferente tamaño de los poros, de forma que se pudiera encontrar una relación entre el tamaño y la abundancia de un determinado tipo de poro, con los valores de adsorción obtenidos.

Para llevar a cabo los experimentos de calorimetría de inmersión se utilizó un equipo Setaram Tian-Calvet C80D de gran precisión. La técnica consiste en introducir el material de estudio en un disolvente específico, y relacionar la generación de calor con las propiedades de adsorción del material ^{85,86,87}. Se requiere un equipo especial y altamente sensible a los cambios de calor que se generan en la celda, ya que la cantidad de material usada es relativamente pequeña, en torno a 100 mg, por lo que el cambio de temperatura es muy pequeño. El equipo inicialmente estabiliza la temperatura de la celda a 30°C y, llegado ese

momento, el usuario rompe un capilar de vidrio de tal forma que el líquido penetra en el reactor y reacciona con la muestra generando un calor.

El procedimiento utilizado para realizar los experimentos de calorimetría consiste en desgasificar las muestras usando bulbos especiales, fabricados por maestros sopladores de vidrio de la Universidad. Estos bulbos de vidrio tienen en su parte inferior un apéndice más fino que es el que se romperá posteriormente para dejar entrar al líquido. Tras la aplicación de vacío (hasta 10^{-3} mmHg) bajo condiciones de calentamiento (250°C durante 4h), los bulbos en vacío son cerrados a la llama, de tal forma que se obtiene una ampolla de vidrio sellada con la muestra desgasificada. Tras este proceso la muestra se introduce en el calorímetro y se deja hasta que alcance el equilibrio térmico. Tras este periodo se aplica un poco de presión, el apéndice del bulbo se rompe y el disolvente es capaz de penetrar en la muestra en su totalidad ya que el bulbo se encontraba en vacío.

2.7. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectrómetros de masas son aparatos utilizados para la detección de moléculas y átomos diversos. Se basan en la trayectoria que describen los iones de las sustancias de estudio en el seno de un campo magnético. Aplicando grandes diferencias de potencial se consigue ionizar los gases de estudio, que según la relación de la masa/carga de los iones generados, describen una curva característica según el campo magnético aplicado. De esta forma es posible detectar y cuantificar con precisión diferentes moléculas.

Según la ecuación de la fuerza de Lorentz: $\mathbf{F}_m = q \cdot \mathbf{v} \times \mathbf{B}$, una partícula cargada como un ion, que atraviese un campo magnético perpendicular a su trayectoria, experimentará una fuerza que la hará moverse en una trayectoria circular. Esta es la ecuación que rige la detección en un espectrómetro de masas. Conociendo la velocidad a la que entran las partículas, la masa y la carga determinan el radio de curvatura que tomarán, de tal forma que, conociendo la distancia de colisión el aparato puede conocer la relación de masa/carga de la partícula. O bien forzando a las partículas a realizar un determinado recorrido, sólo aquellas con la carga y la

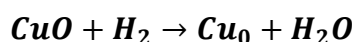
velocidad adecuada podrán realizarlo, de forma que hay diferentes detectores capaces de ser usados en esta técnica.

Una característica de esta técnica es que al ionizarse las moléculas ciertas señales secundarias son detectadas; por ejemplo al encontrarse CO₂, siempre hay una pequeña señal de CO asociada. Por ello hay que tener cuidado al interpretar los resultados obtenidos.

Con el fin de estudiar la reacción de activación con KOH, se recurrió a experimentos en los que se utilizaba un espectrómetro de masas modelo Omnistar TM Balzers, mediante una técnica denominada RTP acoplado a masas. El motivo de utilizar esta técnica era realizar un seguimiento a tiempo real de los gases generados en la reacción de activación, principalmente H₂, H₂O, CO y CO₂, procedimiento que ya ha sido realizado en otros estudios ^{88, 39} con el objetivo de indagar más en los procesos presentes.

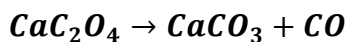
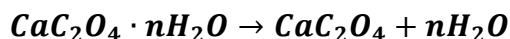
Para ello se introdujo en un reactor de cuarzo una mezcla del carbón con KOH, aplicando un flujo constante de Helio de 50ml/min, y se incrementó la temperatura simulando las condiciones de activación de un proceso real aplicando 5°C/min hasta una temperatura final de 900°C. Del tipo de gases generados y la cantidad de los mismos, se puede intentar determinar las reacciones que tienen lugar. También se llevó a cabo el experimento con otra muestra a la cual se le añadió una mezcla de KCl y KOH.

Para la cuantificación de los gases se utilizaron patrones donde se produce una cantidad conocida de los gases de estudio. Para la cuantificación de hidrógeno, se utilizó un patrón de óxido de Cobre (CuO). Este patrón en presencia de hidrógeno se reduce de acuerdo a la reacción:



Mediante esta reacción es posible calibrar la señal del equipo, sabiendo que una cierta área de señal, corresponde con una cantidad de Hidrógeno conocida. Sabiendo la cantidad de CuO añadida inicial, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, se puede obtener el consumo de Hidrógeno.

Para la determinación de CO, CO₂ y H₂O, se utilizó un patrón de oxalato de calcio, el cual descompone siguiendo las siguientes reacciones:



De nuevo conociendo el área asociada a la señal de cada gas, y sabiendo la equivalencia de dicha área con una cantidad producida del mismo según las reacciones anteriores, se puede realizar un calibrado y, por tanto, una cuantificación.

2.8. ESPECTROMETRÍA FOTOELECTÓNICA DE RAYOS X (XPS)

XPS son las siglas en inglés de “X-ray photoelectron spectroscopy” (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X). Esta técnica se basa a grandes rasgos en bombardear el sistema de estudio con rayos X, y medir la energía cinética de los electrones desprendidos. Dicha energía, aplicando el efecto fotoeléctrico, nos dan información de los electrones arrancados de cada átomo. Se puede obtener información de los orbitales, estado de oxidación e incluso el entorno químico en el que se encuentra cada átomo. Se trata además de una técnica superficial, pues las energías utilizadas no son suficientes para penetrar a capas internas del material, ya que los electrones se reordenan y pierden demasiada energía como para ser detectados.

En este caso en concreto se utilizó la técnica para evaluar los grupos superficiales de los materiales obtenidos. Al tratarse de precursores poliméricos, estos tienen un alto contenido en heteroátomos, como oxígeno y nitrógeno, los cuales pueden jugar un papel importante en procesos de adsorción. El equipo utilizado para la determinación del espectro fue un modelo K-ALPHA de la marca Thermo-Scientific.

Esta técnica permite diferenciar entre los distintos estados de oxidación de los átomos presentes^{23, 89}. Además, permite distinguir el entorno atómico de un

átomo, es decir, de los átomos a los que se encuentra unido el mismo. Por lo tanto, se trata de una técnica muy útil dado que permite caracterizar carbones activos en base a su química superficial. Esto es relevante en muchos procesos, como catálisis, electroquímica o adsorción de gases, en donde los grupos superficiales tienen un papel determinante ^{90, 91}.

Experimentalmente, la técnica consiste en aplicar un haz de fotones (rayos X) a las muestras, produciendo así electrones dispersados por las mismas, los cuales son acelerados mediante un campo magnético, para poder obtener una señal clara en el detector. Con la intensidad y la energía de los electrones, es posible obtener información de los átomos de los cuales los electrones han sido arrancados, así como el entorno de los mismos. Es necesario mantener las muestras en ultra-alto vacío, para que los electrones emitidos no se dispersen y pierdan energía al chocar con moléculas de aire. En paralelo se bombardean las muestras con haces de electrones de baja energía para mantener la carga neutra de las mismas, pues si no se cargaría positivamente al estar emitiendo electrones.

2.9. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Las técnicas termogravimétricas, se utilizan para evaluar la estabilidad de un determinado material ⁷⁴. Consisten en la medición de la evolución de la masa de un material de estudio, a la vez que se aplica un programa de calentamiento. En nuestro caso se llevó a cabo un calentamiento en atmósfera inerte, tanto del precursor puro, como del precursor una vez carbonizado, mediante el uso de un equipo TGA/SDTA851e/SF/110 de la marca METTLER TOLEDO.

En el experimento, se somete el material de partida a un incremento de temperatura en una atmósfera inerte, y se mide la composición de los gases emitidos, así como la pérdida de masa asociada con ellos, pudiéndose determinar la temperatura a la cual el material descompone, así como los productos producidos en dicha descomposición. Este experimento se llevó a cabo para conocer la temperatura mínima a la cual debería realizarse la carbonización, la cual

corresponde con la salida de gases, así como para sondear la temperatura mínima necesaria para proceder con la activación, en el caso de las muestras carbonizadas.

Los experimentos de TG fueron realizados usando una rampa de 5°C/min en un flujo de nitrógeno de 100 mL/min, hasta una temperatura de 1000°C.

2.10. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La técnica de microscopía de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), es una técnica donde se hacen incidir haces de electrones sobre la muestra. Midiendo la energía y la posición de los distintos electrones emitidos y dispersados por la muestra, es posible obtener una imagen de alta resolución de la superficie del material.

Pese a ser el carbón activado un material negro y amorfo, esta técnica se ha utilizado en muchos estudios para tener evidencias visibles de la morfología de las muestras de carbón activo ^{92,93}, así como para muestras de materiales formados por otras formas alotrópicas de carbono o con morfologías más ordenadas, como nanotubos o fullerenos ⁹⁴, las cuales permiten obtener imágenes más llamativas.

Esta técnica fue usada para obtener imágenes de los materiales sintetizados, para evaluar la formación de los poros y la textura de los materiales sintetizados. Se empleó para ello un microscopio JSM-840 de la marca JEO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO III
PREPARACIÓN DE
ADSORBENTES A PARTIR DE
ESPUMAS DE POLIURETANO
(PU) MEDIANTE
ACTIVACIONES CON ZnCl_2

Universidad de Alicante

3. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE ESPUMAS DE PU MEDIANTE ACTIVACIONES CON ZnCl_2

3.1. INTRODUCCIÓN

La activación de materiales de carbón mediante Cloruro de Zinc (ZnCl_2) es una de las rutas más conocidas y supone uno de los métodos más utilizados a nivel industrial para este fin ^{43,30,95}. Se trata de un agente activante económico, pues se sintetiza a partir de materiales muy abundantes, el Zinc metálico y el HCl. Además, es un agente activante muy eficaz a la hora de generar porosidad en carbones, especialmente cuando se utiliza con materiales lignocelulósicos y poliméricos. Esto se debe a que el ZnCl_2 actúa como agente deshidratante, ²⁹ al tiempo que promueve la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas, presentes tanto en materiales naturales como en plásticos, mediante procesos de hidrólisis. Estos procesos dan agua como producto, de manera que es la reorganización de las cadenas y los huecos generados por la eliminación del agua, lo que genera la porosidad ^{96,97}.

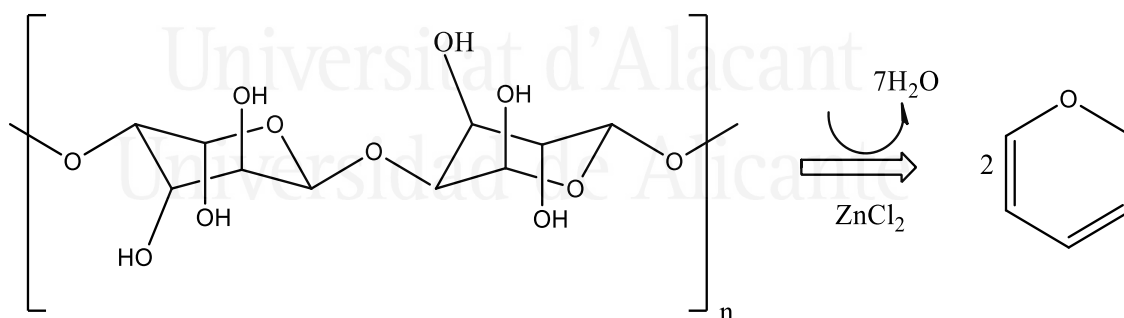


Figura 3.1. Ilustración del proceso de carbonización catalizado por el Cloruro de Zinc.

En La Figura 3.1 se representa un ejemplo del posible mecanismo de reacción. La deshidratación provocaría una reorganización del material por la formación de anillos aromáticos, los cuales crecen para dar lugar a un producto con mayor contenido en carbono.

Entre los precursores de carbón más utilizados para este tipo de activación cabe destacar los residuos naturales como huesos de melocotón o aceituna ^{98,99,100} y otros precursores como cáscara de coco ¹⁰¹. Se han utilizado incluso residuos de

cáscaras frutales como la cáscara de melón ¹⁰². A su vez, también se ha estudiado su efecto en materiales poliméricos, ^{103,41} etc. Con estos materiales, el proceso de activación con ZnCl_2 es proclive a la formación de carbones con mayor volumen de mesoporos o poros más anchos, pues al tratarse de cadenas largas, la deshidratación hace que estas se rompan y junten nuevamente, de manera que se forman poros anchos.

En el caso concreto del poliuretano, PU, en la literatura existen numerosos estudios sobre la descomposición del mismo catalizada por metales ^{41,104,105}. Este interés se debe a que el PU es muy utilizado en la industria para aislar partes metálicas en contacto con zonas a elevadas temperaturas. Sin embargo, el número de estudios sobre las características texturales o de porosidad que tendrían los carbones obtenidos a partir de este residuo es más escaso.

Una de las desventajas en la utilización del ZnCl_2 se encuentra en el hecho de que el cloruro de zinc es un reactivo con ciertos problemas medioambientales, haciendo que su filtración y separación sea un proceso muy caro. Por este motivo las empresas que trabajan con este reactivo suelen hacerlo en países con restricciones medioambientales menos exigentes que las europeas. Es por ello que en este capítulo no se llevó a cabo una investigación muy exhaustiva, sino que simplemente se sondeó la posibilidad de la utilización del PU con cloruro de zinc para obtener carbón activo.

Por otro lado, estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación con precursores poliméricos de polianilina han anticipado que la adición de pequeñas cantidades de NaCl durante la activación con ZnCl_2 , da lugar a un aumento tanto en el área superficial como en la cantidad de mesoporos generados ²³.

En base a estos antecedentes, en este capítulo se decidió mantener las condiciones de activación que se utilizaron con la polianilina, pero utilizando como precursor el PU. En el caso del precursor de polianilina, las activaciones sin NaCl daban como resultado materiales mayoritariamente microporosos mientras que, la adición de NaCl al ZnCl_2 permitía conseguir materiales muy mesoporosos. En el caso

concreto del PU, dado que la activación sin NaCl ya proporciona materiales con mesoporosidad, la idea con la adición de NaCl es incrementar el desarrollo poroso de estos últimos.

3.2. EXPERIMENTAL

En primer lugar, la espuma de PU se tritura y tamiza para utilizar un tamaño de partículas menor a 2 mm. Posteriormente se mezcla con el agente activante. Este se adiciona en forma de partículas. A continuación se mezcla con el PU mediante el empleo de un molino de bolas, molturando la mezcla durante 15 minutos a 300rpm. El tamaño de partícula del PU se reduce notablemente al molturar debido al efecto combinado de las bolas de acero y del ZnCl_2 que actúa como abrasivo. Tras la molturación, las muestras se introducen en un horno horizontal, donde se someten a un tratamiento térmico durante un tiempo de entre 2-4 horas en una atmósfera inerte de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y con un flujo de nitrógeno de $100\text{mL}/\text{min}$. Por último, las muestras se lavan con una disolución 0.1M de HCl, y posteriormente con agua destilada hasta pH neutro, tras lo cual las muestras se secan en una estufa a 75°C durante 12 horas.

La nomenclatura utilizada sigue el siguiente esquema: PU -(relación precursor:Zn en masa)-(T_{activación} en $^\circ\text{C}$) Zn-(tiempo de activación en horas). De acuerdo a esto una muestra activada añadiendo el triple de cloruro de zinc que de precursor, activada a 700°C durante 2 horas se nombraría como: PU-1:3-700-Zn-2H. Adicionalmente se preparó una muestra a la que se adicionó NaCl. Dicha muestra fue activada añadiendo un 25% en masa de NaCl con respecto al ZnCl_2 , con una proporción másica de precursor:Zn de 1:2, activada a 500°C durante 4 horas, muestra que se denominó: PU-1:2-500-4H-Na.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Rendimientos

Uno de los aspectos más importantes en la síntesis de carbones activados es el rendimiento del proceso de carbonización y activación. La Tabla 3.1 resume los rendimientos del proceso de carbonización en ausencia del activante, así como

los rendimientos del proceso de activación en presencia del ZnCl_2 o con una mezcla $\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$. En primer lugar hay que destacar el aumento del rendimiento del proceso cuando la activación se realiza con ZnCl_2 o la mezcla $\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$ con respecto a una carbonización simple, en ausencia de agente activante, obteniéndose rendimientos en torno al 30-40% con los activante, cuando en las carbonizaciones sin ellos el rendimiento final era del 23%. Esto supone una mejora del proceso importante, pues se consiguen rendimientos más elevados a la par que se produce una activación de la muestra.

Tabla 3.1. Rendimientos obtenidos al activar y al carbonizar las espumas de PU.

Muestra	Rendimiento (%)
PU C400	24
PU C500	22
PU-1:2-400-Zn-2H	40
PU-1:2-400-Zn-4H	35
PU-1:2-500-Zn-2H	37
PU-1:2-500-Zn-4H	30
PU-1:3.5-800-Zn-4H	20
PU-1:2-500-4H-Na	32

Pese a que los rendimientos son algo orientativos, ya que se producen pérdidas de material en el proceso de lavado debido a errores de manejo, así como en la manipulación de las muestras, dado su carácter liviano, este dato indica que al aumentar la temperatura y los tiempos de activación, el rendimiento disminuye considerablemente en todos los casos, especialmente cuando la temperatura de activación es de 800°C.

3.3.2. Caracterización textural de las muestras: isothermas de nitrógeno

Las muestras de carbón activo obtenidas tras la activación se caracterizaron mediante isothermas de adsorción de Nitrógeno a -195,8°C. Mediante esta técnica se pretende determinar la superficie específica y la presencia de micro/mesoporosidad.

Tabla 3.2. Características texturales de las muestras activadas en presencia de ZnCl_2 .

Muestra	BET (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_0 (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{meso} (%)
PU-1:2-400-Zn-2H	850	0.47	0.34	0.13	28
PU-1:2-400-Zn-4H	810	0.52	0.29	0.23	44
PU-1:2-500-Zn-2H	950	0.49	0.33	0.16	33
PU-1:2-500-Zn-4H	1120	0.64	0.38	0.26	41
PU-1:3.5-800-Zn-4H	900	0.80	0.32	0.48	60
PU-1:2-500-4H-Na	830	0.37	0.34	0.03	8

En la Tabla 3.2 y en las isothermas representadas en la Fig. 3.2 se puede apreciar, que un mayor tiempo de activación promueve la formación de mayor cantidad de mesoporos. De hecho, la muestra activada durante 4h, tiene más mesoporos y presentan histéresis, lo que evidencia una porosidad más ancha, frente a aquellas muestras activadas durante 2h, las cuales carecen de ciclo de histéresis, a pesar de tener mesoporosidad. Ese hecho es mucho más destacable en la activación a 500°C .

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

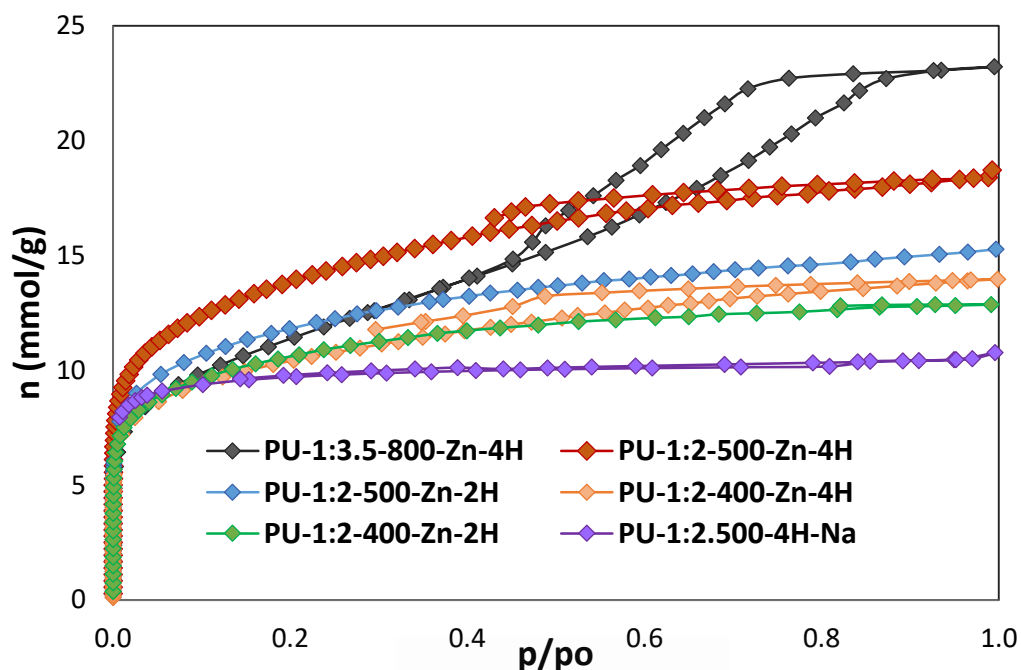


Fig 3.2. Isotermas de nitrógeno de las muestras preparadas.

Una vez corroborado que mediante esta activación se favorecen la generación de mesoporos, se llevó a cabo una activación a mayor temperatura y con mayor cantidad de agente activante con la intención de determinar si era posible obtener materiales con mayor cantidad de mesoporos, llevada a cabo activando a 800°C. Como se observa en la Fig 3.2, el experimento planteado permitió mejorar el desarrollo de mesoporosidad, aunque las áreas obtenidas no eran demasiado altas, tal y como se muestra en la Tabla 3.2. Por lo tanto, la activación con una gran proporción de agente activante no resulta demasiado interesante, ya que es muy costosa para los resultados obtenidos.

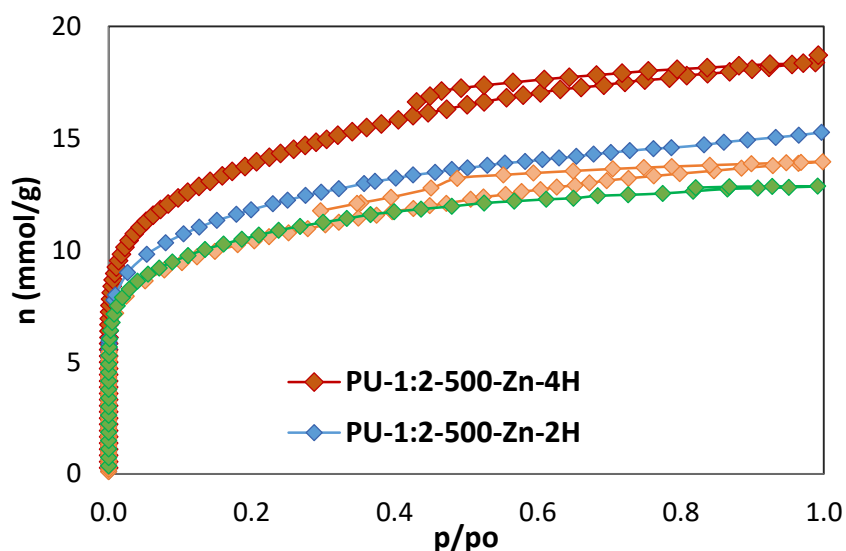


Fig 3.3. Isothermas de nitrógeno de las muestras preparadas variando condiciones de activación.

En la Fig 3.3 y la tabla 3.2 se aprecia que un mayor tiempo de activación produce muestras más área superficial, así como un mayor porcentaje de mesoporos en las muestras, son de hecho las activaciones de 4 horas aquellas donde se da un ciclo de histéresis típico de muestras mesoporosas. Mientras que las muestras activadas durante 2 horas resultan más microporosas. De ello se deduce, que dicha activación avanza de forma que los poros formados inicialmente se van agrandando al consumirse el material en contacto con el ZnCl_2 .

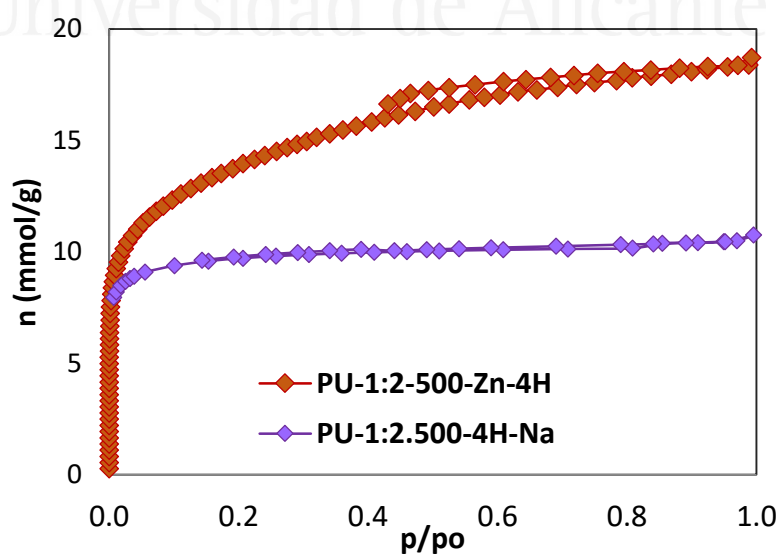


Fig 3.4. Isothermas comparativas incluyendo la muestra a la que se le añadió también NaCl.

En cuanto a la muestra activada previa adición de NaCl, las isotermas de nitrógeno sugieren la presencia de un material puramente microporoso con un grado de activación menor del esperado. En comparación con la muestra sin NaCl, la muestra obtenida con NaCl posee una menor superficie específica, aunque con un rendimiento similar, en torno al 32%.

Dado que no se hicieron más experimentos, es difícil dilucidar las causas que subyacen a éste comportamiento de la activación. En el caso de los experimentos realizados en la referencia ²³, a 550°C, los materiales activados con cloruro de zinc tenían muy poca área superficial, más bien microporosa. Sin embargo, la adición de una proporción similar de NaCl daba como resultado muestras con mayor área y con tendencia a formar mesoporos. En este caso sucede todo lo contrario, pasa a obtenerse un material con menos área y predominio microporoso.

Estos resultados demuestran que el material de partida tiene una función determinante. En el caso de la polianilina, el material de partida tiene grupos funcionales nitrogenados unidos a ciclos aromáticos, mientras que en el poliuretano son grupos uretano (R₂NCOOR₂), con muy pocas similitudes. En base a esto, es probable que los productos volátiles y la reorganización resultante en la activación sean totalmente diferentes.

En este punto es importante destacar que la mezcla ZnCl₂/NaCl es capaz de catalizar a su vez la descomposición de los grupos uretano ¹⁰⁶ de forma diferente al cloruro de zinc. Por lo tanto, las reacciones de degradación que están teniendo lugar, causadas en ambos casos, compiten entre ellas, imposibilitando el llegar a conclusiones con los datos disponibles sobre el mecanismo y las reacciones que están teniendo lugar. De momento sólo es posible concluir que la adición de cloruro sódico es contraproducente a la hora de obtener carbones activados mesoporosos utilizando como agente activante el cloruro de zinc.

3.4. CONCLUSIONES

El cloruro de zinc es un agente activante bueno para el desarrollo de mesoporosidad en espumas de poliuretano. Sin embargo, dados los problemas medioambientales que conlleva y los productos obtenidos, no es un método interesante. De hecho, se necesita gran cantidad de material activante y bastante temperatura para obtener materiales con una cantidad de mesoporos relativamente alta.

En cualquier caso, queda demostrado que un mayor tiempo de activación produce muestras con mayor volumen de mesoporos, afectando muy poco al rendimiento final del proceso. Por otro lado, la adición de cloruro sódico a la mezcla de activación produce un efecto no deseado, pues inhibe la formación de mesoporos, pero además reduce el área superficial con respecto a muestras activadas en las mismas condiciones, pero sin el cloruro de sodio. Este hecho está probablemente causado porque el cloruro sódico es un material que cataliza la descomposición de los grupos uretano, de forma que el cloruro de zinc no realiza su función de la misma forma, impidiendo que reaccione con normalidad.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IV

OBTENCIÓN DE ADSORBENTES MEDIANTE ACTIVACIÓN CON KOH DE ESPUMAS DE POLIURETANO: APLICABILIDAD DE LOS MATERIALES EN LA ADSORCIÓN DE CO₂ Y ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA ACTIVACIÓN

4. OBTENCIÓN DE ADSORBENTES MEDIANTE ACTIVACIÓN CON KOH, APLICABILIDAD DE LOS MATERIALES EN LA ADSORCIÓN DE CO₂ Y ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA ACTIVACIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN

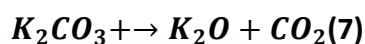
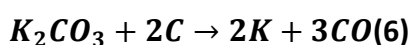
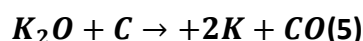
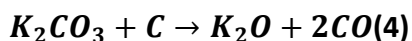
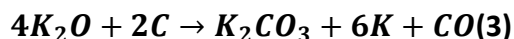
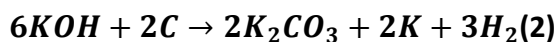
Aunque las reacciones y mecanismos exactos que tienen lugar en el proceso de activación con KOH no son totalmente conocidos, sí son conocidos los efectos que este proceso tiene en el desarrollo de porosidad de materiales como el carbón. Por lo tanto, se conocen muy bien los efectos, pero no tanto las causas, si bien se han realizado muchos estudios que arrojan hipótesis sobre el tema ^{32,107,40,33}. En el capítulo 4 de esta tesis se trata el tema muy detalladamente.

El KOH resulta un activante muy efectivo y polivalente, pues permite crear carbones tanto meso como microporosos, con áreas superficiales comprendidas entre los 500 y los 4000m²/g, variando las condiciones de activación ¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Además, se trata de un activante con alto grado de eficacia que puede utilizarse con diferentes precursores, tanto carbones grafitizables, con mayor o menor contenido en mesofase, como no grafitizables, precursores poliméricos o lignocelulósicos. Aunque ya es conocido su uso para activar precursores poliméricos (PVC, PAN, PET et...) ^{36, 35}, en la literatura existe poca información sobre su uso como agente activante para PU ^{111,112} en artículos que fueron publicados ya iniciada esta tesis. Dado que se trata de un activante muy conocido y que presenta un buen desempeño, se eligió estudiar su efecto sobre el PU.

La forma en la cual este reactivo lleva a cabo la activación no está perfectamente esclarecida. Hay una serie de reacciones que se cree pueden estar implicadas. Hay 2 reacciones posibles en las cuales el KOH reaccionaría con el carbón para dar una serie de subproductos ^{33, 88}, de tal forma que la eliminación de los átomos de carbono de la muestra daría lugar a la porosidad.

Por otro lado, los subproductos de estas reacciones del KOH también son capaces de reaccionar con más átomos de carbono generando más porosidad. Dichas reacciones tienen lugar a través de subproductos como K₂CO₃, K, K₂O, etc.

88, 32, 113. Sin embargo, la naturaleza exacta de estas reacciones no está bien definida. Entre las posibles candidatas destacan:



Dichas reacciones pueden producir gases como el H₂, el CO y el CO₂, si bien algunas de ellas no son favorables termodinámicamente. A su vez, hay autores que relacionan la formación de la porosidad con la intercalación del potasio metálico formado en las láminas gráficas del carbón ^{32,114}, el cual una vez extraído, ya sea por lavado o por evaporación, genera dichos poros.

En primer lugar, se llevó a cabo un estudio de la carbonización de las espumas de PU para obtener una idea más clara del comportamiento de dichos materiales durante la pirólisis, de forma que la posterior activación de los materiales se llevara a cabo de forma más efectiva.

4.1.2 Objetivos

Los objetivos de este capítulo son, por un lado, confirmar la versatilidad del KOH como agente activante para generar carbones activados a partir de espumas de PU, así como profundizar en la evaluación del mecanismo de activación. En una segunda etapa se pretende estudiar la viabilidad de los materiales sintetizados en la adsorción de CO₂, y estudiar las características texturales condicionan el proceso de adsorción de dicho gas.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la síntesis de los carbones activados se llevaron a cabo un número de activaciones para evaluar el papel de la temperatura de carbonización, la temperatura de activación, así como la velocidad de calentamiento al activar con KOH. Se sintetizaron materiales partiendo de dos carbonizados diferentes y se realizaron las activaciones, todas ellas utilizando unas relaciones carbón:KOH de 1:3 o 1:2, tiempo de activación de 2 horas y un flujo de gas de 150 mL/min de Nitrógeno. Los procedimientos de carbonización y activación química fueron realizados de acuerdo a lo explicado en los apartados 2.1 y 2.3 del capítulo 2. Las temperaturas de carbonización seleccionadas fueron 400 y 500°C. Las temperaturas de activación seleccionadas variaron entre 600 y 800°C y la velocidad de calentamiento se varió entre 2 y 10°C/min.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Carbonización de las espumas de PU

La principal aplicación de las espumas de PU es su uso como aislante, propiedad que le da un gran valor en industrias como la del acero. Estas espumas están expuestas a temperaturas relativamente elevadas y en contacto con posibles catalizadores como metales u óxidos que forman el entramado de la logística industrial, ya que forman parte del aislamiento de rampas de transporte de materiales, así como hornos y en distintos recubrimientos. Por todo ello, es necesario conocer el comportamiento, tanto físico como químico de estas espumas durante su degradación, pues los gases expulsados en el proceso podrían influir en el producto final u ocasionar problemas de salud en los operarios.

Se han llevado a cabo muchos estudio que registran con precisión las etapas y los procesos que tienen lugar en la pirolisis del poliuretano ^{115,41,116}, los cuales quedan esquematizados en la Fig 4.1. Pese a ello, puesto que cada tipo de PU está compuesto por diferentes aditivos y precursores, que condicionan la formación de multitud de cadenas poliméricas diferentes, se realizó un estudio de la pirólisis de

una sola espuma, teniendo ya en cuenta que las características no deben variar demasiado con respecto a otras marcas de espumas de PU.

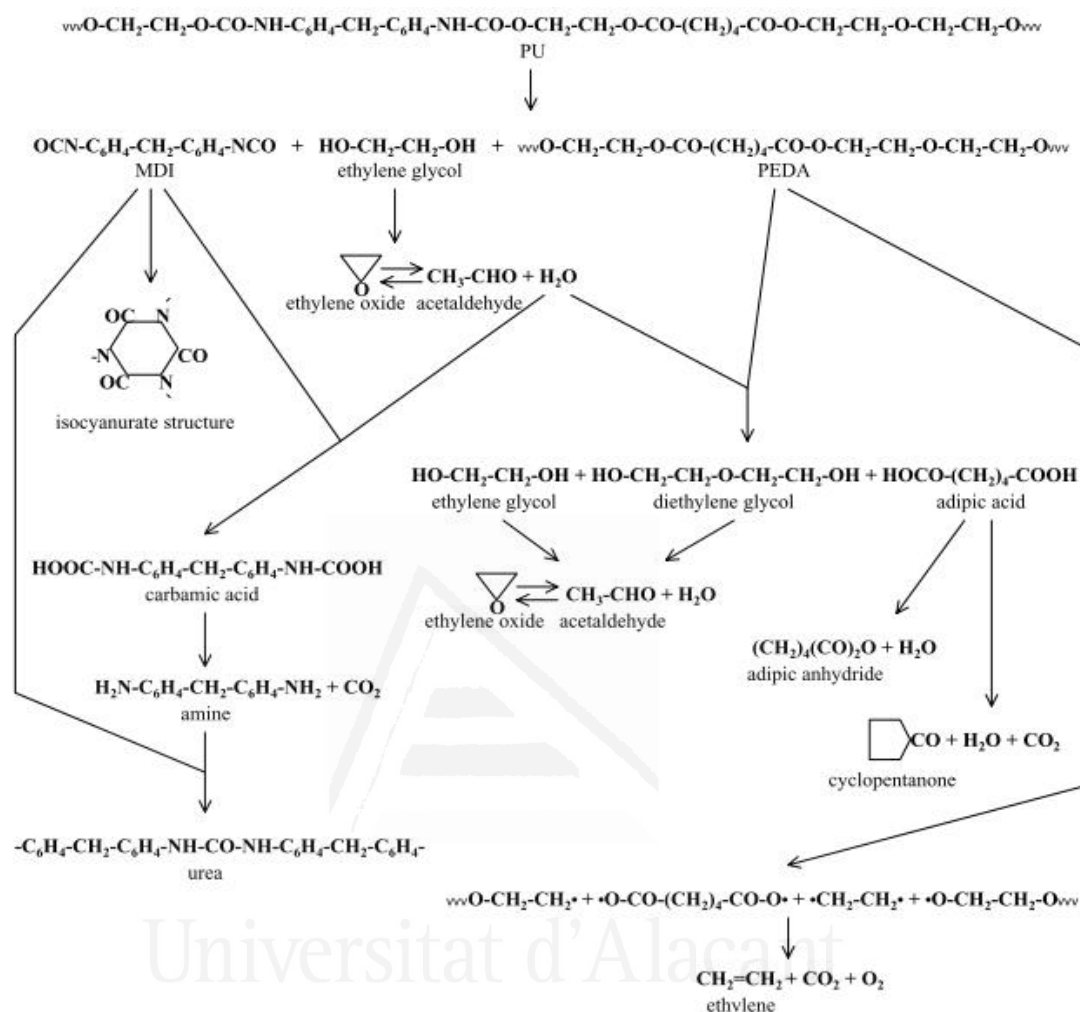


Figura 4. 1. Esquema de los procesos que tienen lugar en la descomposición del PU ¹⁰⁵.

Como se puede observar en el esquema anterior, las posibilidades de degradación del PU son múltiples. La preferencia de una vía de degradación hacia unos productos u otra variará según los aditivos añadidos a la espuma. Si la degradación térmica no se completa se puede obtener un producto sólido intermedio, rico en carbono, cuya composición variará dependiendo de la temperatura de carbonización.

En este trabajo se ha estudiado el proceso de degradación térmica en atmosfera inerte de la espuma de poliuretano, así como el de dos carbonizados, obtenidos a 400 y 500°C mediante termogravimetría. El objetivo es conocer el comportamiento de estos materiales durante el tratamiento térmico, en ausencia

de un agente activante. Además, se estudió la evolución de los heteroátomos superficiales mediante XPS al carbonizar las muestras.

4.3.1.1. *Análisis termogravimétrico de la espuma de PU precursora*

Se ha estudiado el comportamiento de los residuos de espuma de PU puro y los carbonizados obtenidos a partir de PU a 400°C y 500°C mediante análisis termogravimétrico (TGA). Los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno (100 ml/min) aplicando una rampa de 10°C/min hasta una temperatura de 1000°C.

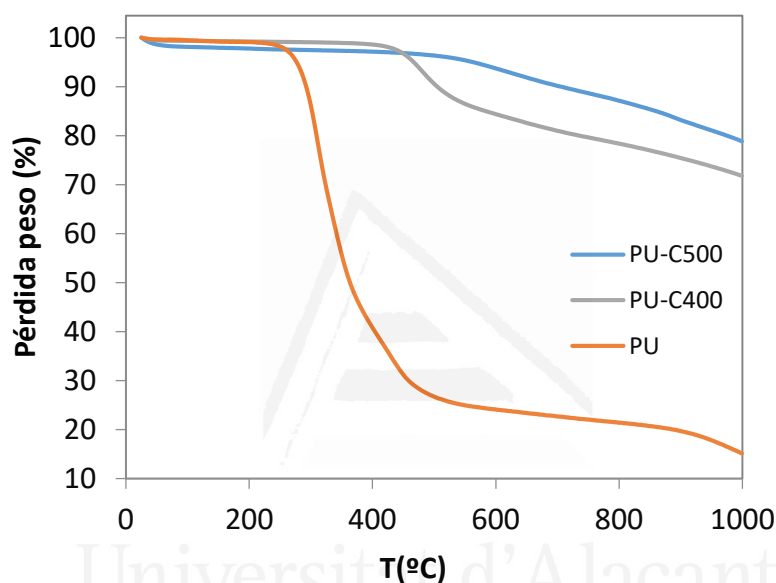


Figura 4.2. Análisis termogravimétrico del PU de partida y de los materiales carbonizados a 400 y 500°C.

Se puede observar por los resultados que el PU comienza a degradarse a 225°C. El PU se degrada durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte en dos o cuatro pasos dependiendo de su composición¹⁰⁵. La pérdida de peso corresponde principalmente a la evolución de gases como H₂O, HCN y CO₂. Se puede observar que la temperatura de pirólisis final tiene una gran influencia en los rendimientos del sólido carbonoso final obtenido. La pirólisis a temperaturas superiores a 500°C disminuye el rendimiento por debajo del 25%. Por lo tanto, se han seleccionado 400 y 500°C como temperatura de pirólisis para obtener los carbones de partida. Aunque el rendimiento de pirólisis teórico de TGA fue 40% en peso para la muestra carbonizada a 400°C y 27% en peso a 500°C, el rendimiento obtenido durante un

tiempo de 2 horas a la máxima temperatura de pirólisis fue 26 y 24% en peso, respectivamente.

El análisis por TG de los materiales ya carbonizados a 400 y 500°C desvela que estos sufren una menor pérdida de peso. Se puede observar que el carbonizado PU-C400 preparado pierde un 21% en peso a 800°C, mientras que la muestra PU-C500 sólo pierde un 12% en peso. En concreto, la pérdida de peso en el material carbonizado a 400°C es más acusada y comienza a temperaturas más bajas, alrededor de 415°C, mientras que el carbonizado a 500°C se retrasa hasta temperaturas superiores a los 500°C. Este hecho sugiere que el material carbonizado a 400°C será más propenso a los procesos de activación y por lo tanto podría desarrollar en las mismas condiciones una mayor porosidad que el carbonizado a 500°C.

4.3.1.2. Análisis de la química superficial de los carbonizados mediante XPS

La técnica de XPS se utilizó para estudiar la composición atómica superficial de las muestras de PU carbonizadas a 400 y 500°C. La Tabla 4.1 muestra los resultados del contenido en heteroátomos (oxígeno y nitrógeno) superficial, pues van a ser los heteroátomos importantes para las aplicaciones posteriores de los carbones activos.

Tabla 4.1. Proporción de heteroátomos en superficie, mostrado en porcentaje atómico obtenido mediante XPS.

Muestra	O(%_{atm})	N(%_{atm})
PU-C400	8.8	10.4
PU-C500	8.4	8.7

De los datos de la Tabla 4.1. se extrae que el contenido en grupos nitrogenados se reduce al aumentar la temperatura de pirólisis, mientras que el contenido en oxígeno se mantiene prácticamente constante. Dichos resultados sugieren que las activaciones llevadas a cabo a mayor temperatura tendrán a su vez

asociado una mayor pérdida en la cantidad de grupos nitrogenados en la muestra final.

El resultado es consistente con estudios realizados ¹¹⁷ con polímeros con elevado contenido en nitrógeno. Al tratarse del heteroátomo más abundante, se producen gran cantidad de subproductos nitrogenados volátiles durante la carbonización, especialmente cuando la temperatura de activación está por encima de 500°C.

Con estos resultados, queda patente que al aumentar la temperatura de carbonización, se disminuye la cantidad de grupos superficiales nitrogenados, puesto que son más proclives a descomponer de la superficie del carbón frente a los grupos oxigenados, los cuales también disminuyen su concentración pero en menor medida. Por otro lado, los materiales carbonizados a mayores temperaturas comienzan su proceso de degradación a mayor temperatura, y sufren una menor pérdida total de masa, lo cual es importante puesto que indica que en principio sufrirán una menor activación.

4.3.2. Influencia de las condiciones de activación con KOH en las características de los carbones activados producidos a partir de las espumas de PU

En este apartado se va a estudiar el efecto de la temperatura de activación, así como de la relación de KOH:espuma de PU añadida para la activación. Por otra parte, las condiciones de activación se han diseñado con la intención de que los carbones producidos adsorban grandes cantidades de CO₂.

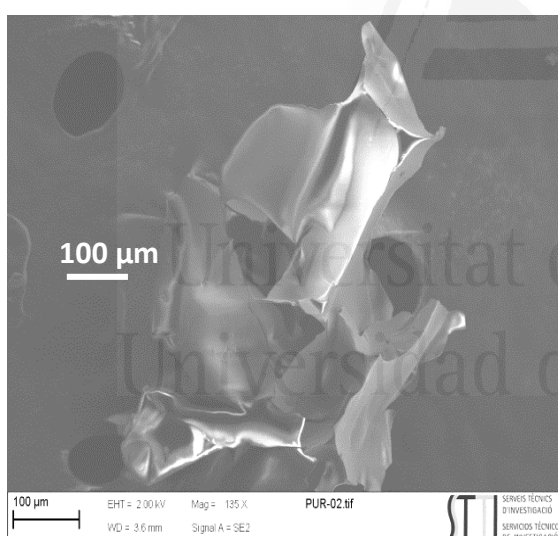
4.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se ha analizado por microscopia electrónica de barrido la espuma de partida, la espuma carbonizada y la espuma activada. En las imágenes SEM se pueden observar notables diferencias en función de los procesos a los que fueron sometidas las muestras.

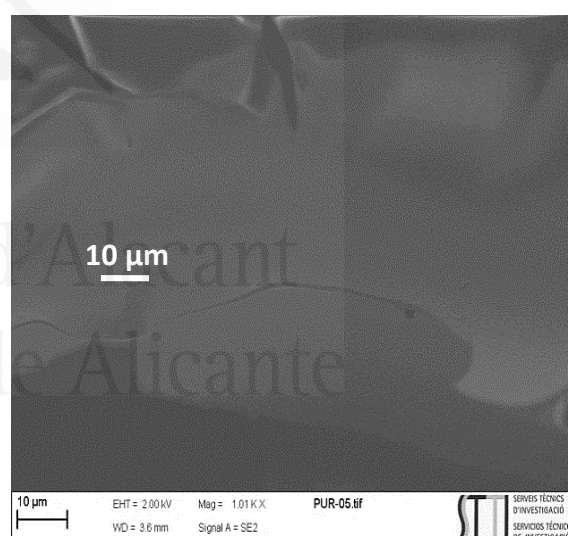
Por un lado, existen diferencias entre la espuma original (Fig. 4.3 a,b) y la espuma carbonizada (Fig. 4.3 c,d), pues el precursor presenta una textura bastante lisa, con poros poco abundantes, de alrededor de 50 µm, donde se observa la

presencia de láminas plegadas. La muestra cambia una vez carbonizada, de manera que presenta macroporos de alrededor de 50 μm y láminas onduladas en mayor abundancia. Esto puede ser causado por la ruptura de enlaces y posterior salida de gases, proceso que conlleva una pérdida de masa que puede ser la causante de los macroporos que se observan. Se mantiene la morfología típica de una espuma, quedando así un esqueleto de carbono con macroporos muy interconectados entre sí.

Sin embargo, se aprecian diferencias sustanciales en la muestra tras la activación con KOH, Fig. 4.3 (e,f). En este caso, se observa un gran desarrollo de porosidad, en la cual los poros tienen aspecto de canales. Dichos canales están conectados entre sí, de manera que la morfología de la espuma con porosidad interconectada es ahora muy evidente. Los poros son de aspecto circular, con bordes redondeados, de tamaño menor a las 10 μm y mucho más abundantes que en el carbonizado.



a)



b)

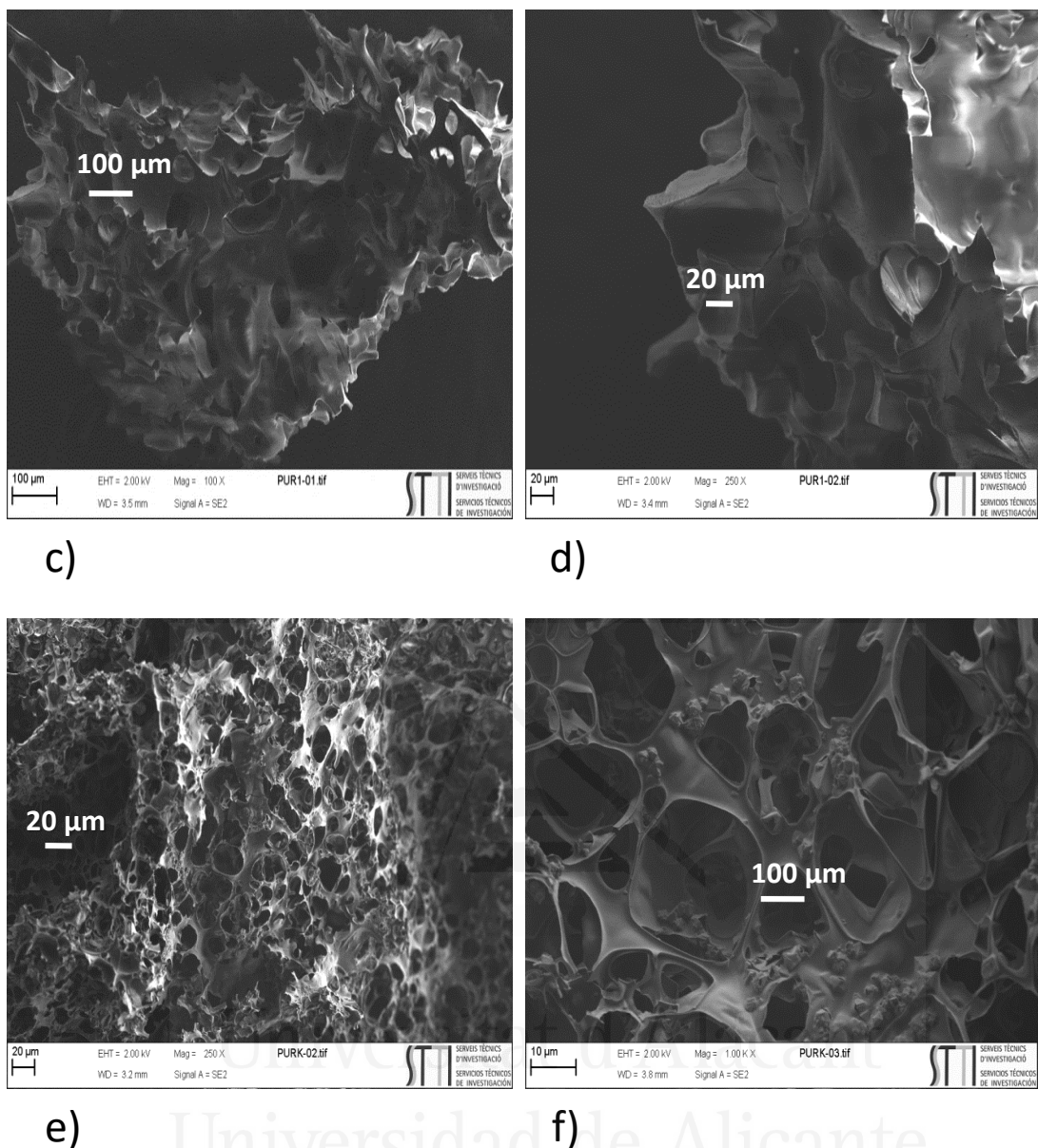


Figura 4.3. Imágenes SEM del PU fresco (a,b), carbonizado (c,d) y activado con KOH (e,f).

Las imágenes evidencian los procesos que han tenido lugar. Una posibilidad es que la salida de gases sea la responsable de la formación de los poros más anchos. Por ello, al descomponerse el material durante la carbonización se producen grandes poros que corresponden a moléculas que lo conformaban, mientras que la reacción de activación, al reaccionar átomo por átomo, produce poros más estrechos y con más uniformidad.

4.3.2.2. Caracterización textural

Las isotermas de nitrógeno a -196°C (Fig.4.4) dan información importante acerca de la porosidad de la muestra en el rango de los pocos nanómetros, principalmente microporosidad y mesoporosidad^{118,108}. La forma de la isoterma es representativa del tipo de porosidad presente en la muestra. Todas las muestras preparadas en este capítulo presentan isotermas de tipo I, características de sólidos microporosos. La forma del codo de la isoterma puede dar información sobre las características de la microporosidad. Las muestras en las cuales el codo es más cerrado, casi formando 90° , están relacionadas con isotermas de muestras de porosidad muy estrecha^{65, 119}. El aumento de la curvatura se asocia con un ensanchamiento de la microporosidad y generación de cierta mesoporosidad.

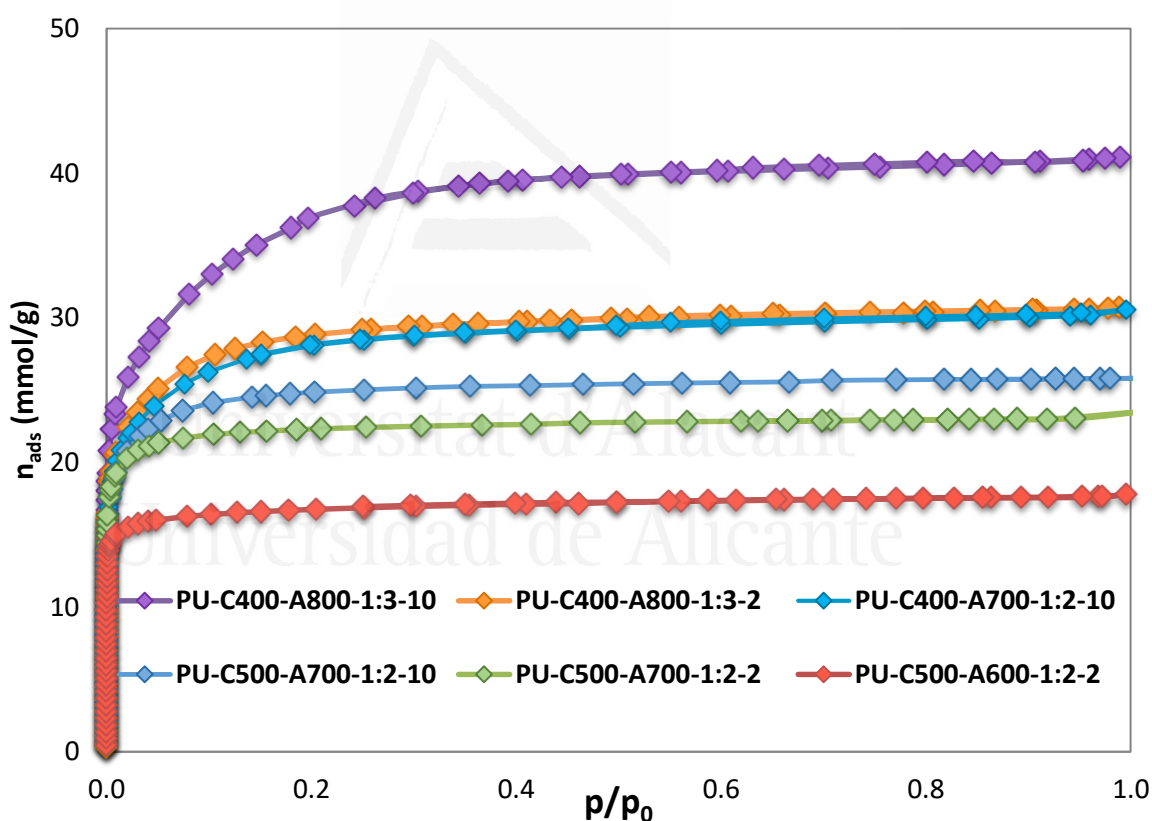


Figura 4.4. Isotermas de adsorción de Nitrógeno a -195.8°C de los materiales sintetizados.

Estos efectos son causados probablemente por las reacciones de oxidación y la producción de gases³³, así como por la intercalación de iones de potasio que también desempeñan un papel importante³². El volumen de mesoporos se puede ver visualmente al observar las curvas en la Fig. 4.4; la desviación de la isoterma de

90° o tipo I está relacionada con este aumento. También se puede apreciar en la Tabla 4.2 con la diferencia entre V_T y V_{N_2} . Las muestras preparadas con menor relación de carbón: KOH, desarrollan áreas de superficie BET más pequeñas. Puede apreciarse que la temperatura de carbonización es influyente, pues a igualdad de condiciones la muestra carbonizada a menor temperatura, 400°C, PU-C400-A700-1:2-10, presenta mayor área superficial y porcentaje de mesoporos que su homóloga obtenida a partir del material carbonizado a 500°C, PU-C500-A700-1:2-10.

Tabla 4.2. Características texturales de los materiales preparados.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{N_2} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{CO_2} (cm ³ /g)
PU-C400-A800-1:3-10	2740	1.46	1.00	0.46	0.60
PU-C400-A800-1:3-2	2340	1.06	0.95	0.11	0.61
PU-C400-A700-1:2-10	2365	1.05	0.86	0.19	0.61
PU-C500-A700-1:2-10	2030	0.89	0.76	0.13	0.59
PU-C500-A700-1:2-2	2000	0.80	0.75	0.05	0.64
PU-C500-A600-1:2-2	1470	0.61	0.60	0.01	0.66

Por otro lado, la velocidad de calentamiento también promueve la formación de poros más anchos, pues comparando las muestras PU-C500-A700-1:2-10 y PU-C500-A700-1:2-2, aquella que fue activada con mayor velocidad de calentamiento presentó poros más anchos, dado que posee un mayor volumen total, pese a que presenta un área relativa BET casi idéntica. De la misma forma, se observa que el volumen de microporos estrechos, obtenidos por el análisis de CO₂ a 0°C, en la muestra PU-C500-A600-1:2-2, es incluso mayor que el de los microporos calculados mediante adsorción de nitrógeno, evidenciando la presencia de problemas de accesibilidad. De los resultados anteriores se extrae que muestras con áreas superficiales bajas, poseen mayor volumen de microporos estrechos, por

lo que los datos indican que al intentar desarrollar la superficie, la porosidad formada suele ensancharse. En consecuencia, es difícil obtener áreas superficiales muy altas y a su vez, microporos muy estrechos.

Las isothermas y los datos obtenidos de las mismas muestran que, en concordancia con la bibliografía, las muestras preparadas en condiciones de activación más agresivas, con una temperatura más elevada ^{34, 35}, velocidades de calentamiento más rápida ³⁸ o una relación de carbono: KOH mayor ^{93,120}, presentan una mayor adsorción de nitrógeno, tienden a desarrollar una mayor superficie BET y un mayor volumen de mesoporosidad ^{94, 83}. De la misma manera, ocurrió que las muestras carbonizadas a menor temperatura desarrollaran más porosidad, efecto que ya ha sido observado en otros materiales como los coques de petróleo¹¹⁴.

Para un análisis con mayor profundidad de la distribución del tamaño de poro, se aplicaron métodos de DFT a las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C y CO₂ a 0°C. Los métodos basados en DFT ⁸² han sido aplicados por varios autores para estudiar la distribución del tamaño de poro de los carbones activados ⁸¹: Estos métodos han demostrado ser representativos de los resultados de la adsorción obtenidos.

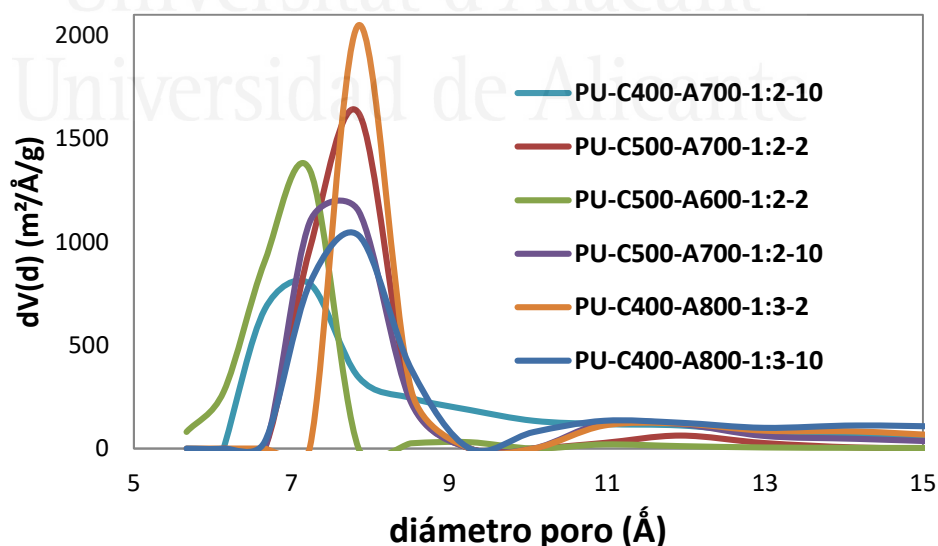


Figura 4.5 Distribución de porosidad de las muestras aplicando el método QSDFT.

La información obtenida al aplicar el método denominado "Quenched Solid Density Functional Theory (QS-DFT)" a los datos de adsorción de nitrógeno, Fig 4.5,

proporciona información sobre la distribución de porosidad en la muestra objeto de estudio (distribución de tamaños de la porosidad)⁸². Todas las curvas de las muestras preparadas presentan un pico bien definido y estrecho entre 6 y 9 Å, y una banda ancha de menor intensidad para tamaños superiores a 9 Å. Como se puede observar, las muestras con mayores velocidades de calentamiento presentan picos menos estrechos, en comparación con las que tienen velocidades de calentamiento lentas. Este comportamiento puede estar producido por el aumento de los gases de salida causados por el aumento de la velocidad de la reacción, o bien porque al aumentar la cantidad de activante, el proceso mediante el cual reacciona el KOH, produce poros más anchos.

Al comparar muestras con las mismas velocidades de calentamiento, se encuentra que, al observar las muestras de 2°C/min, utilizando condiciones de activación más severas (mayor temperatura, cantidad de activante y velocidad de calentamiento), existe un mayor desarrollo de porosidad de tamaño de 7-9 Å. Las muestras carbonizadas a 500°C también tienden a desarrollar menos poros a partir de 9 Å en adelante que las muestras carbonizadas a 400°C. Así, el grado de carbonización del precursor también juega un papel importante, por lo que la muestra PU-C400-A800-1:3-10 muestra menos porosidad entre 7-9 Å que PU-C500-A700-1:2-10, cuando la relación de activación y temperatura es más alta en la primera. Es bien sabido que la adsorción de CO₂ tiene lugar principalmente en poros por debajo de 10 Å de tamaño⁶⁵.

Es por tanto deseable conocer cómo sería la distribución de tamaños de poros por debajo de este tamaño. Este tipo de información se puede conseguir aplicando Teoría Funcional de la Densidad No Local (NLDFT)⁸³ a las curvas de adsorción de CO₂ a 0°C, Figura 4.6. La forma de estas curvas para las muestras estudiadas presenta una forma muy similar para la distribución del tamaño de poro para todas las muestras, de manera que se encuentran picos similares en ciertos tamaños, pero con diferentes áreas, que indican mayor proporción de diferentes tamaños de poro en la muestra.

De esta manera, todas las muestras presentan un pico a 3.6 Å, Fig 4.6, que es probablemente el más importante en la adsorción de CO₂, ya que el tamaño

cinético de la molécula de CO₂ es 3.3 Å, por lo que las fuerzas de interacción de la molécula con este tipo de porosidad serán las más altas. De acuerdo a los trabajos de S.Deng ⁷⁹, se espera que las muestras con un mayor porcentaje de poros entre 3- 5 Å pueden absorber un mayor volumen de CO₂.

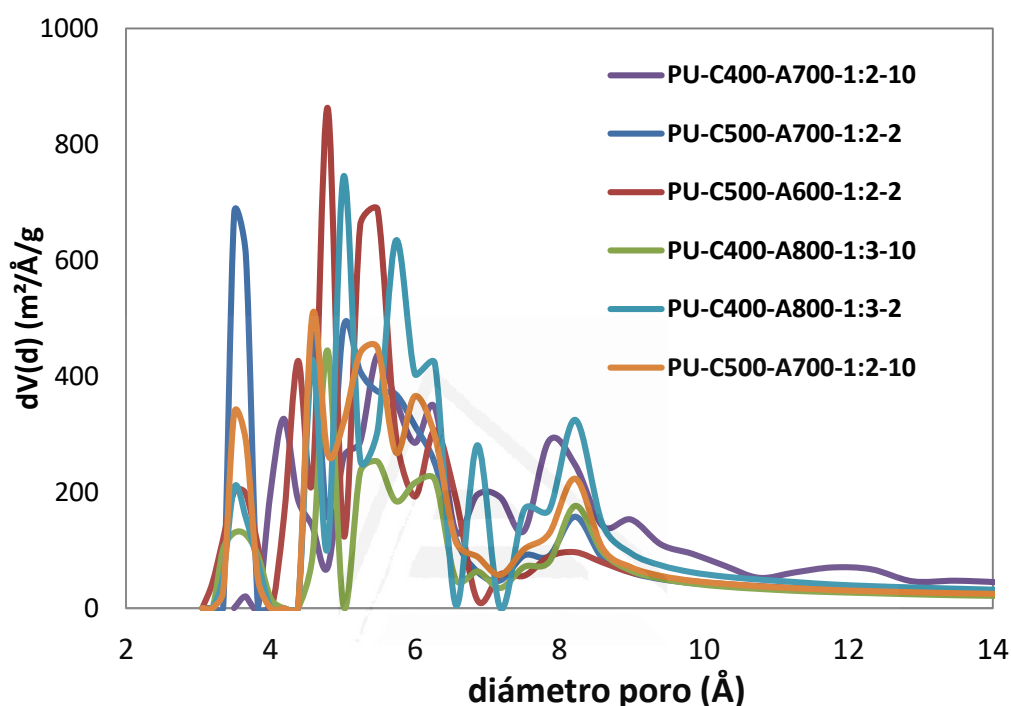


Figura 4.6. a) Distribución de porosidad de las muestras aplicando el método NLDFT.

También se espera que las isotermas de CO₂ de estas muestras sean menos lineales y presenten una gran adsorción a bajas presiones, con una mayor similitud a las de nitrógeno -195.8°C tipo I, lo que indicaría una mayor interacción con el CO₂. Si se comparan el pico de las muestras a 3.6 Å (Fig. 4.6 b) se observa que la muestras PU-C500-A700-1:2-2 presenta la mayor proporción de porosidad de este tamaño. Además, también se observa que la muestra PU-C500-A600-1:2-2 presenta la proporción de poros alrededor de 4.8 Å, por lo que se espera que estas muestras presenten también una gran capacidad de adsorción de CO₂.

Tabla 4.3. Volúmenes de poros por debajo de 4 y 6 Å obtenidos mediante NLDFT.

Muestra	V(cc/g) <0,4 Å	V(cc/g) <0,6 Å
PU-C500-A600-1:2-2	1.1	10.3
PU-C500-A700-1:2-2	1.1	9.1
PU-C500-A700-1:2-10	1.3	7.0
PU-C400-A700-1:2-10	0.4	6.5
PU-C400-A800-1:3-2	0.9	8.5
PU-C400-A800-1:3-10	0.8	4.6

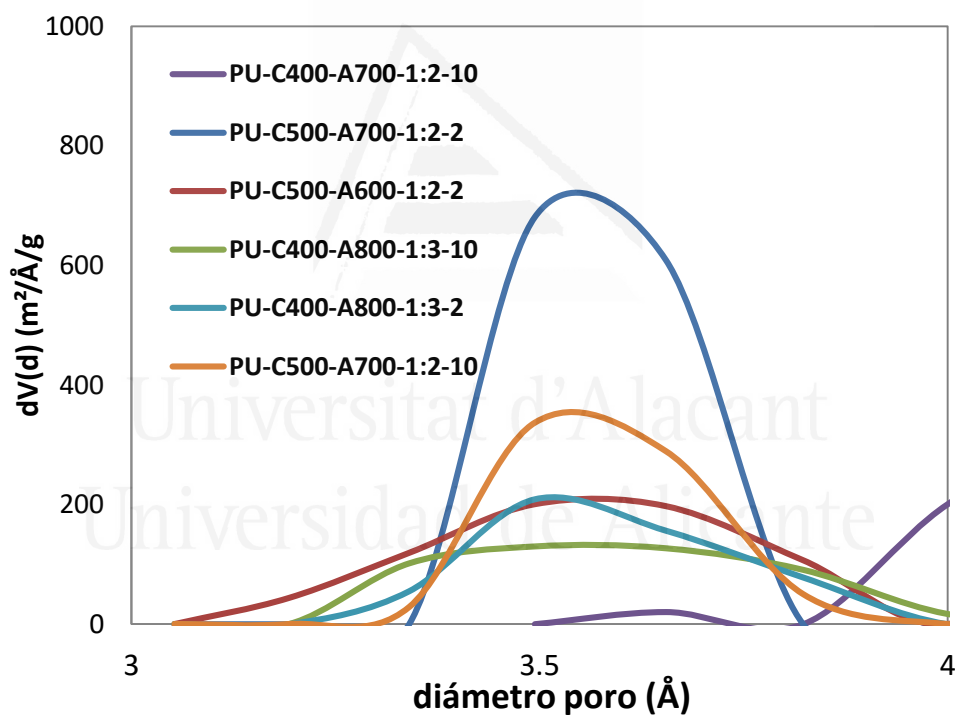


Figura 4.6 b). Ampliación de la figura 6.2.3.

En la imagen 4.6b, se aprecian los picos entre 4 y 3 Å con mayor nitidez. Dicho tamaño de poro parece ser responsable en gran medida de las capacidades de adsorción observadas, pues las muestras que más CO₂ adsorben resultan poseer una contribución importante en dicho pico.

4.3.2.3. Análisis de la porosidad mediante calorimetría de inmersión

Después del análisis realizado para determinar la distribución del tamaño de poros determinado mediante la aplicación de la teoría de DFT a las isothermas de adsorción de CO₂ a 0°C y nitrógeno a -196°C, es importante corroborar estos resultados mediante una técnica experimental como es la técnica de calorimetría de inmersión. La calorimetría de inmersión es una técnica que consiste en medir el calor generado cuando un sólido es mojado por una molécula prueba en forma de líquido^{86, 121}. Los calores de adsorción combinados con las características de los disolventes utilizados pueden usarse para obtener información sobre el área de superficial y el tamaño de los poros presentes en la muestra⁸⁵.

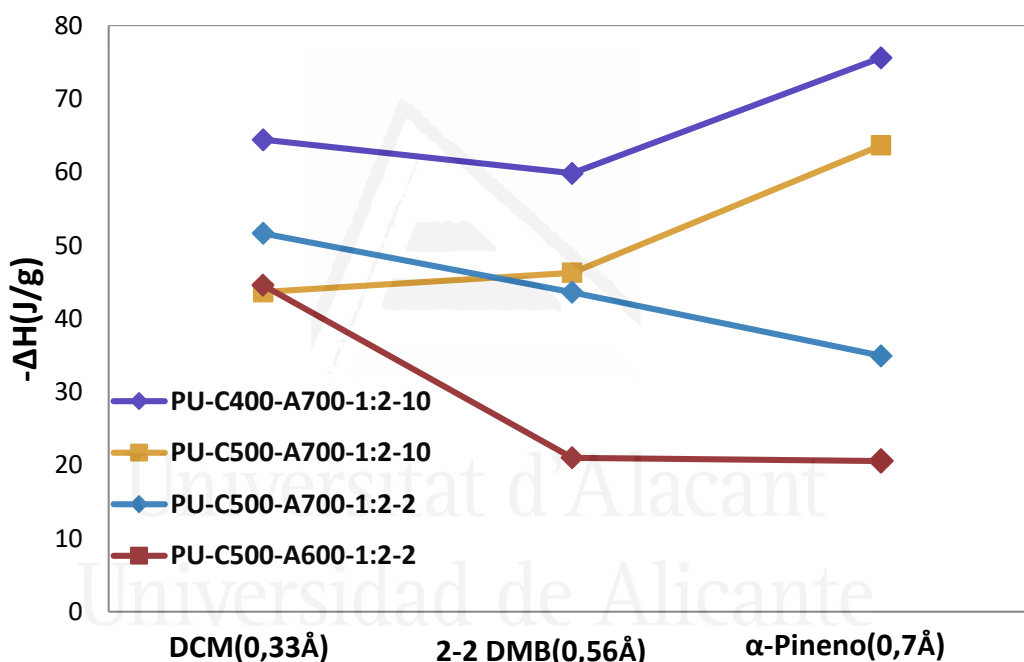


Figura 4.7. Calores de adsorción (J/g) de los carbones activos para diferentes disolventes.

La Figura 4.7 presenta los calores de adsorción para tres disolventes seleccionados en base a su diferente tamaño molecular, diclorometano (DCM), 3.3Å, 2,2-Dimetil benceno (2-2 DCM), 5.6 Å y α-Pineno, 7.0 Å, para algunos de los carbones producidos más característicos. De esta manera se observa que cada compuesto tiene un calor de adsorción diferente, que no puede explicarse simplemente observando la superficie de BET. Las muestras PU-C500-A700-1:2-2 y PU-C500-A600-1:2-2 presentan el mismo calor de adsorción para DCM, a pesar de

que la muestra activada a 700 tiene mayor área superficial. A priori, debería poder adsorber más DCM y por lo tanto presentar un mayor calor de adsorción. Por lo tanto, el tamaño de los poros juega también un papel importante. Este razonamiento ya fue descrito previamente por Silvestre-Albero et. al.⁸⁷.

En cuanto al 2-2 DMB, el comportamiento también indica que el calor de adsorción depende mucho del tamaño del poro. Por esta razón la muestra PU-C500-A700-1:2-2 tiene un calor muy similar a PU-C500-A700-1:2-10, a pesar de la diferente área superficial. Por lo tanto, las muestras con poros pequeños presentan calores de adsorción más altos o ligeramente más altos para 2-2DMB que para α -Pineno.

El disolvente restante, α -Pineno, presenta un comportamiento coherente fuertemente dependiente de la superficie BET de las muestras, como puede adsorberse en poros más grandes, lo que convierte a la superficie en el parámetro importante a tener en cuenta para explicar los calores de adsorción obtenidos. Por esta razón, los calores de adsorción para estos compuestos aumentan con la superficie de la muestra más alta¹²².

4.3.2.4. Adsorción de CO₂

Dado que las muestras sintetizadas resultaron tener una gran área superficial, con un alto contenido en microporos, se decidió llevar a cabo experimentos de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas.

Las isothermas de adsorción de CO₂ a 0°C arrojan información sobre la microporosidad más estrecha, entre 3 y 7 Å aproximadamente, Fig. 4.8. El uso del método DR en estas condiciones hace posible calcular el volumen de microporos estrechos. La comparación entre este valor y el calculado a partir de la isoterma de nitrógeno a -196°C da una idea de cuál es la proporción de los microporos que son menores de 7 Å, ya que el CO₂ puede adsorberse en poros más pequeños. Estos valores se pueden observar en la Tabla 4.2. Es destacable que las muestras PU-C500-A700-1:2-2 y PU-C500-A600-1:2-2 presentan un valor de V_{N₂} y V_{CO₂} muy similares, sobre todo la última muestra, indicando que en esas muestras toda la microporosidad es estrecha.

La Figura 4.8 presenta la adsorción de CO₂ de las muestras a 0 y 25°C. Son destacables los elevados valores de adsorción de CO₂ a 0°C, donde las tres muestras obtenidas a partir del carbonizado a 500°C presentan valores próximos o superiores a 7 mmol/g. Las muestras PU-C500-A700-1:2-2 y PU-C500-A600-1:2-2 son, además, las que presentan la mayor adsorción a bajas presiones relativas, < 0.1, fiel reflejo de su porosidad más estrecha. Cuando se analiza la adsorción de CO₂ a 25°C, Figura 4.8 b se observa que se alcanzan valores muy próximos a 5 mmol/g, y superiores en el caso de la muestra PU-C500-A700-1:2-2. Como ya se comentó anteriormente, esta muestra es la que presenta un mayor volumen de poros por debajo de 4 Å.

Tabla 4.4. Cantidades de CO₂ adsorbidas a diferentes temperaturas.

Muestra	V _{CO2} 0°C (mmol/g)	V _{CO2} 25°C (mmol/g)
PU-C400-A800-1:3-10	6.4	--
PU-C400-A800-1:3-2	6.0	4.0
PU-C400-A700-1:2-10	6.2	3.6
PU-C500-A700-1:2-10	6.9	4.3
PU-C500-A700-1:2-2	7.4	5.0
PU-C500-A600-1:2-2	7.4	4.6

Los datos descritos en la literatura anticipan que una reducción del tamaño de poro de una muestra que mantiene la misma área conduce a una mejora en la capacidad de adsorción de CO₂ a presión atmosférica ¹²³. Por lo tanto, la capacidad de adsorción es un compendio entre el área superficial y el tamaño de poro de la muestra, siendo ambas importantes variables importantes. La muestra óptima necesita combinar una superficie BET muy alta y un gran volumen de microporos estrechos. Esa es la razón por la cual la cantidad adsorbida disminuye en la muestra PU-C500-A700-1:2-2, porque después de ese punto de inflexión, las condiciones de activación generan una porosidad más amplia.

Los valores de adsorción que se muestran en la Tabla 4.4, obtenidos para estos materiales son, en general, muy elevados. Si los comparamos con otros

carbones activados descritos en la literatura como sistemas óptimos para la adsorción de CO₂ a 25°C, los materiales obtenidos en este capítulo presentan valores superiores ^{31, 124} y ligeramente más pequeños que los valores de 25°C reportado por Nandi M. et al. ¹²⁵ de 5.1 mmol / g. El resto de las muestras también presentan valores muy altos de adsorción.

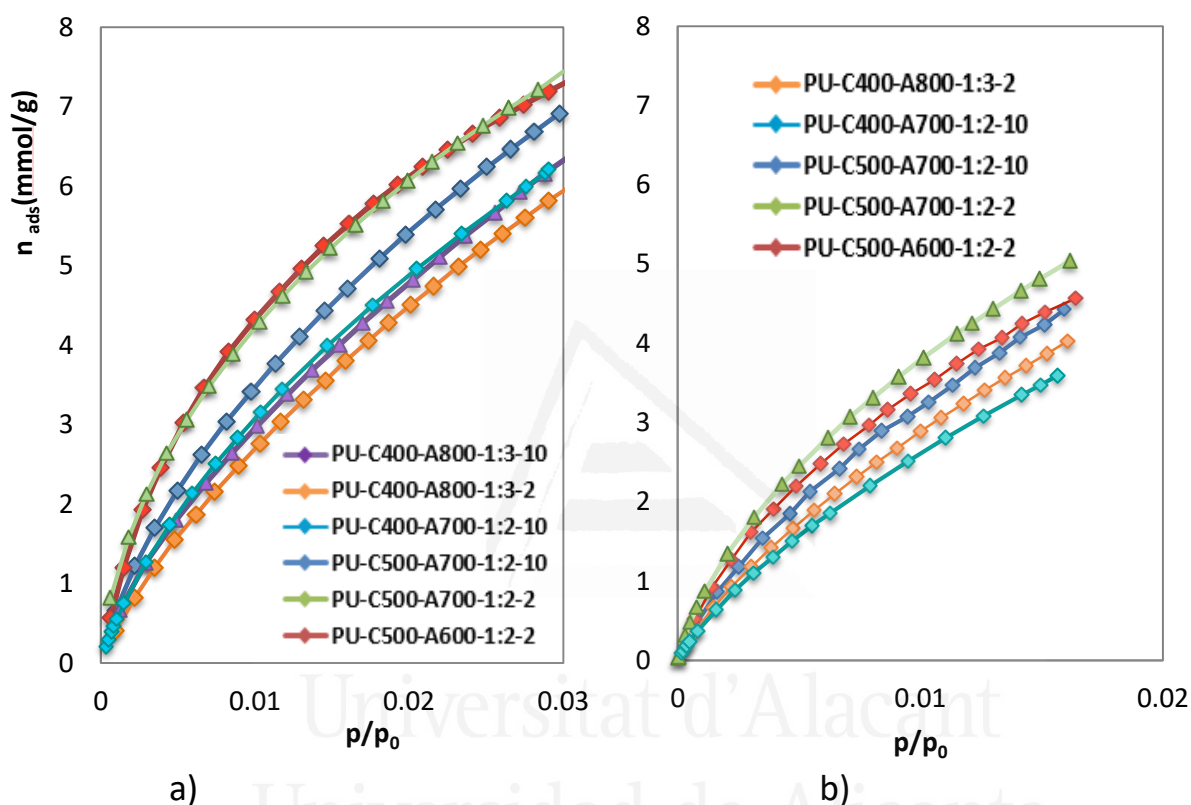


Figura 4.8. Isothermas de CO₂ a 0 (a) y 25°C (b).

Estas observaciones están en concordancia con las isothermas de CO₂ a temperaturas superiores. El comportamiento de la adsorción de CO₂ permanece constante con el aumento de la temperatura de análisis, disminuyendo de forma significativa siempre que el CO₂ gana energía, como corresponde a un proceso exotérmico.

Los resultados de adsorción están en concordancia con la caracterización de las isothermas N₂ y los DFT's, Figuras 4.5 y 4.6, llevadas a cabo. La cantidad de CO₂ adsorbido depende estrechamente de la superficie BET, así como del tamaño de la porosidad, por lo que la temperatura utilizada para la adsorción no permite que el

CO₂ se adsorba en toda la porosidad, sino solo en la porosidad más estrecha. Por lo tanto, ambos factores son importantes, ya que el mayor porcentaje de porosidad es capaz de atraer el CO₂ de manera eficiente, mientras que un aumento de la superficie BET implicará el aumento de la adsorción. Una vez que la porosidad se ensancha, las interacciones con el CO₂ ya no son lo suficientemente fuertes y esto implica una disminución de la adsorción incluso cuando la superficie BET está aumentando. Este comportamiento permanece constante a diferentes temperaturas como se demostró en el experimento.

4.4.4. Análisis de la química superficial mediante XPS

El análisis XPS es extremadamente útil como técnica de caracterización de superficie. Nos permite identificar y cuantificar la proporción de los diferentes elementos presentes en la superficie de la muestra. De igual forma, también proporciona información sobre el estado de oxidación y el entorno químico de estos elementos.

Con estos datos es posible relacionar, además, la química superficial con las propiedades de adsorción. Muchos autores han estudiado la influencia de los grupos superficiales en los procesos de adsorción de CO₂^{126,46}, encontrando un aumento en la interacción de dicho gas con los grupos nitrogenados. De esta forma se puede observar que hay numerosos estudios basados en preparar carbones con átomos nitrogenados en superficie, con el objetivo de aumentar las capacidades de adsorción del carbón frente a una molécula como el CO₂^{74,23}.

Todas las muestras presentan los mismos picos característicos, aunque varían de intensidad entre ellos. Se realizó un estudio más exhaustivo para clasificar los diferentes grupos en los que cada elemento está presente. Para este propósito, la señal de cada elemento correspondiente a un mismo pico se deconvolucionó y se asignó a diferentes formas químicas del elemento de acuerdo con la literatura.

En la Tabla 4.5, se muestra la composición atómica porcentual obtenida mediante XPS. Existe una relación entre las condiciones de activación y la presencia de los elementos en la superficie. Una mayor temperatura de activación parece conducir a un menor porcentaje de átomos de nitrógeno y una mayor proporción

de oxígeno superficial en las muestras. El oxígeno tiende a aumentar de acuerdo con la temperatura, la velocidad de calentamiento y la relación KOH. Esto es probablemente causado por las reacciones de activación mismas, ya que el porcentaje de los otros átomos como el carbono y el nitrógeno disminuye. Además, también hay que tener en cuenta que, debido al carácter oxidativo de las reacciones, estas pueden crear nuevos grupos oxigenados por la reacción de los agentes activantes con el carbón.

Tabla 4.5. Composición de heteroátomos de las muestras sintetizadas, analizadas mediante XPS.

Muestra	C (%atm)	O (atm%)	N (atm%)
PU-C400-A800-1:3-10	83.2	14.3	2.3
PU-C400-A800-1:3-2	86.7	12.6	2.9
PU-C400-A700-1:2-10	85.4	10.8	3.7
PU-C500-A700-1:2-10	87.2	8.9	3.9
PU-C500-A700-1:2-2	83.7	12.4	3.9
PU-C500-A600-1:2-2	85.6	10.4	4.0

Se ha realizado un análisis de los espectros obtenidos más detallado. En primer lugar, se ha analizado la señal para el oxígeno, para el cual se obtuvieron tres picos después de la deconvolución de las señales principales. El pico I (OI) de energía de enlace entre 531.5-531.8 eV corresponde al enlace doble O = C, en carbonilo y lactonas ³⁶, el pico II (OII) con energía de enlace dentro del intervalo de 533-533.4 eV, asociado con enlaces C-O sencillos en anillos aromáticos, éteres y fenoles, y por último, el pico (OIII) centrado en el rango 535.2-535.4 eV y relacionado con el agua y el oxígeno quimisorbidos. La Figura 4.9 presenta los resultados de dichas deconvoluciones para todas las muestras.

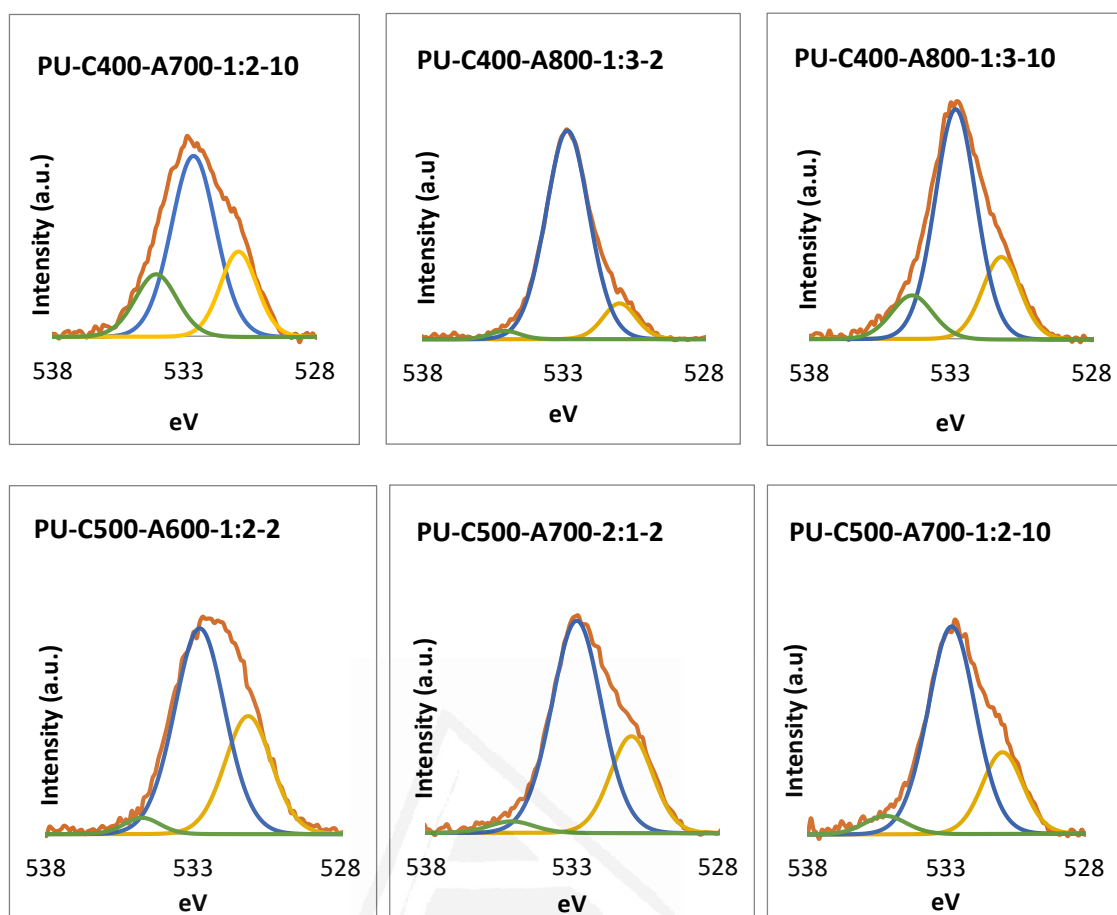


Figura 4.9. Picos de O_{1s} deconvolucionados según las 3 especies de oxígeno presentes.

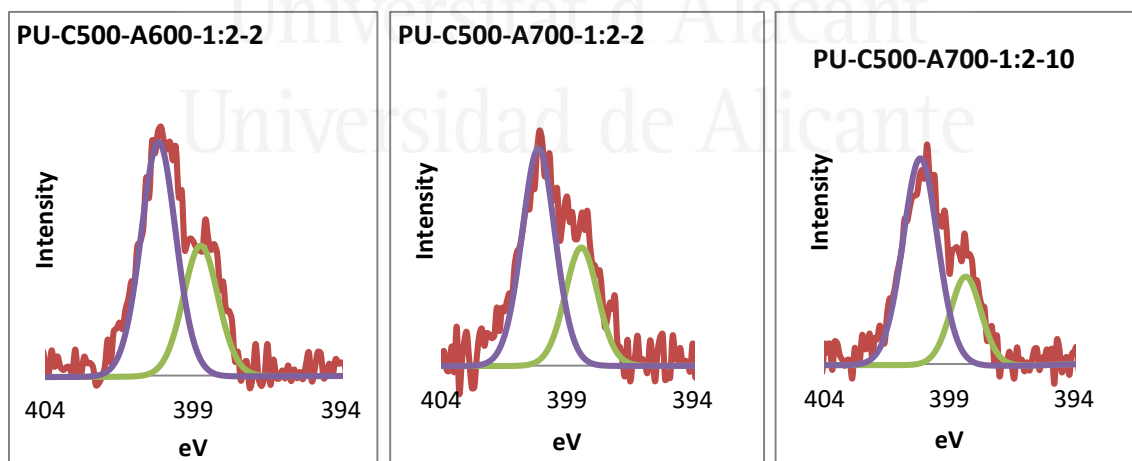
Los resultados de la cuantificación de las señales deconvolucionadas se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Porcentajes atómicos de

Muestra	O_{1s} (atm%)		
	O^I	O^{II}	O^{III}
PU-C400-A800-1:3-10	3.6	8.2	2.5
PU-C400-A800-1:3-2	2.4	9.5	0.7
PU-C400-A700-1:2-10	4.9	3.0	2.8
PU-C500-A700-1:2-10	2.9	5.2	0.8
PU-C500-A700-2:1-2	4.0	7.4	1.0
PU-C500-A600-1:2-2	4.0	5.8	0.7

Como puede observarse, no hay una tendencia clara en cuanto a las condiciones de activación y la proporción de las diferentes especies oxigenadas. Esto es asumible por varias razones. Puesto que las energías de las diferentes especies están muy próximas entre sí, leves variaciones en las condiciones de activación, así como los errores asociados a los equipos en cuanto a variaciones de temperatura pueden ocasionar que no haya una tendencia en la formación de unas especies u otras. Por otro lado, el proceso de deconvolución lleva consigo asociados errores, ya que se ajustan las señales mediante un algoritmo, el cual no es perfecto y puede tener errores asociados al ajuste que hace. En cualquier caso, se observa de manera general que los grupos más abundantes son los OII asociados con enlaces C-O sencillos en anillos aromáticos, éteres y fenoles, mientras los más escasos son los grupos OIII asociados al agua y el oxígeno quimisorbidos.

De la misma manera que los grupos oxigenados, se ha analizados también los grupos nitrogenados. La Figura 4.10 presenta los resultados de la deconvolución de los picos para el nitrógeno 1s.



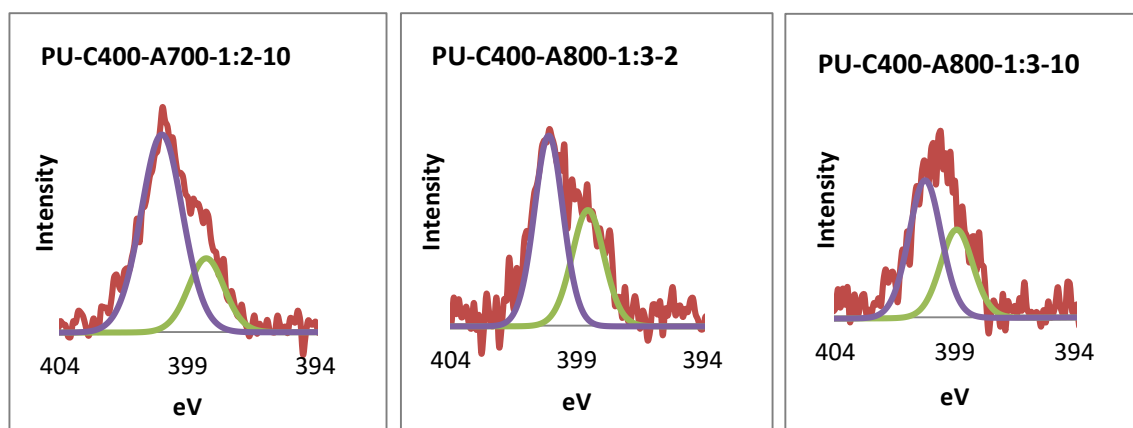


Figura 4.10. Picos de N_{1s} presentes deconvolucionados según las dos especies de oxígeno.

Se encontró que los grupos nitrogenados en las muestras correspondían principalmente a nitrógeno pirrólico (400.5 eV) y nitrógeno piridínico (398.5 eV), con ausencia de nitrógeno cuaternario. Este nitrógeno tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura de activación, mientras que el oxígeno muestra la tendencia opuesta. El efecto es lógico debido al mecanismo de activación que implica reacciones oxidativas capaces de favorecer la presencia de grupos de oxígeno, al tiempo que se pierden los grupos de nitrógeno.

Tabla 4.7. Porcentaje atómico del nitrógeno total, correspondiente a cada deconvolución.

Muestra	N_{1s} (atm%)		
	$N_{pyrrolic}$	$N_{pyridinic}$	ratio
PU-C400-A800-1:3-10	1.4	0.9	1.6
PU-C400-A800-1:3-2	1.6	1.2	1.3
PU-C400-A700-1:2-10	2.4	1.4	1.7
PU-C500-A700-1:2-10	2.2	1.6	1.4
PU-C500-A700-2:1-2	2.3	1.6	1.4
PU-C500-A600-1:2-2	2.4	1.3	1.8

Dado que la proporción de grupos piridínicos / pirrólicos permanece casi constante en cada muestra, con este tipo de grupos sí se encuentra una tendencia constante en la eliminación de nitrógeno. Si bien en este caso hay un error mayor ya que al haber una menor proporción de átomos, el error del equipo asociado al ruido instrumental está cercano a las señales de intensidad obtenidas.

Se puede extraer como conclusión de este apartado, que los grupos oxigenados no juegan un papel importante, ya que no hay una tendencia clara en cuanto a la cantidad de oxígeno y la adsorción de las muestras. En cuanto al nitrógeno superficial, no parece a su vez tener gran relevancia, tal y como ya se ha constatado en otros trabajos ²³, puesto que en las muestras activadas a 600 y 700°C apenas varía el contenido en nitrógeno superficial, de forma que parece ser la porosidad la que juega un papel más importante en el proceso de adsorción de CO₂.

4.4.5. Conclusiones

Se han preparado carbones activos mediante activación con KOH, partiendo de una espuma comercial de PU estudiando la influencia de las condiciones de síntesis en la porosidad de los materiales. De esta forma se confirma que al activar los materiales con mayor cantidad de KOH o a mayores temperaturas, se obtiene un mayor desarrollo de la porosidad y un ensanchamiento de los poros, lo cual fue confirmado mediante técnicas de adsorción de gases y mediante calorimetría de inmersión.

También se concluyó que si se utiliza condiciones de activación más energéticas, como las ya citadas, se promueven una pérdida de grupos nitrogenados en la superficie así como un aumento en la proporción de los grupos oxigenados, hechos que fueron demostrados mediante la técnica XPS.

Por último, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de CO₂, donde se concluye que se necesita un compromiso entre el tamaño y la abundancia de poros para adsorber mayores cantidades de este gas. Se obtuvieron materiales con elevadas capacidades de adsorción, adsorbiendo 7.4 y 5.0 mmol/g de CO₂ a 0 y 25°C respectivamente, siendo de los más altos encontrados en bibliografía.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO V

ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE KCL Y DE LAS REACCIONES Y PROCESOS ASOCIADOS A LA ACTIVACIÓN MEDIANTE KOH

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

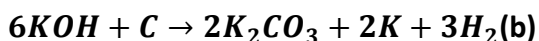
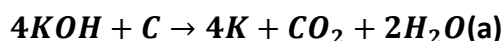
5. ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE KCL EN LA ACTIVACIÓN POR KOH. ESTUDIO DE LAS REACCIONES Y MECANISMOS ASOCIADOS AL PROCESO

5.1. INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos alcalinos como NaOH y KOH, son agentes activantes de carbón y han sido ampliamente utilizados en multitud de investigaciones y en síntesis industriales para obtener materiales con una porosidad desarrollada. El proceso puede ser usado para activar carbones de diversa procedencia, ya sean carbones grafitizables, ^{88,127} como breas, coques, antracitas ³⁹, etc, o carbones no grafitizables, como los procedentes de materiales lignocelulósicos, tales como derivados de cáscaras o huesos de diversas frutas y plantas ^{128,120,129}, o procedentes de precursores poliméricos como PANI, PET, PVC, etc. ^{24,130}.

Los carbones activados obtenidos con este tipo de activación presentan áreas superficiales y volúmenes de poros muy elevados. Sin embargo, su síntesis, desde un punto de vista industrial, tiene severas complicaciones, pues los hidróxidos y los productos secundarios de la reacción como sodio o potasio metálico, óxidos y carbonatos, resultan muy corrosivos. Estos motivos son de especial preocupación al trabajar a elevadas temperaturas, 800°C o superiores, o con grandes cantidades de agente activante, por ejemplo, cuando se usa relaciones de hidróxido: carbón de 3:1 en masa o superiores.

Entre los dos hidróxidos, el uso de hidróxido sódico sería la mejor alternativa desde el punto de vista de estos efectos, pues es el menos corrosivo y el más barato ^{40, 131}; sin embargo, los resultados de la activación son peores cuando el catión es sodio en vez de potasio. Aunque el NaOH ofrece buenos resultados para materiales lignocelulósicos y poliméricos ^{36,132}, no lo son tanto para derivados de residuos de petróleo o de alquitranes de hulla ^{32, 6}. Las causas, reacciones y mecanismos implicados en la activación de KOH y el NaOH no son conocidos en su totalidad. Las reacciones principales se mostraron en anteriores capítulos, de las cuales se pueden destacar como más probables de producirse durante la activación con KOH son:



Ninguna de ambas justifica completamente por si misma los resultados observados, pues en la reacción (a) no se producen carbonatos, subproducto que se ha corroborado su formación mediante FTIR, y la reacción (b) no es espontánea hasta los 730°C ³³, pero el desarrollo de porosidad se puede dar a temperaturas más bajas.

Algunos autores asignan al potasio metálico generado en la reacción la cualidad de intercalarse entre las láminas gráficas, generando porosidad una vez es expulsado de las mismas, rompiendo y deformando dichas láminas, efecto que fue demostrado utilizándose nanotubos de carbono en presencia de Na y K en fase gas ³². Sin embargo, los intentos de activación utilizando cloruro de potasio o cloruro sódico como agente activante no han resultado en el desarrollo de porosidad ^{133,134}. Parece que la presencia de medio básico fuerte y la fusión del hidróxido a baja temperatura son clave en estos procesos.

Al igual que otros agentes activantes, tales como los carbonatos, donde el carbonato de potasio comienza a generar porosidad apreciable a partir de 800°C ¹³⁵, el KCl ha sido estudiado, encontrando un muy bajo desarrollo de porosidad en su caso ¹³⁶, probablemente producida por el efecto deshidratante de la sal.

En este trabajo se ha propuesto la adición de KCl a las mezclas de KOH/ carbón en el proceso de activación, utilizando mezclas de composiciones eutécticas, para aumentar la concentración de potasio en el medio y por otra parte facilitar la fusión del KCl a menor temperatura. Se pretende observar si el aumento de la concentración de potasio en el medio facilita el proceso de activación. Por tanto, con este estudio se pretende indagar más profundamente en los procesos involucrados en las reacciones de activación. Además, también se pretende obtener materiales con mayores áreas superficiales y mayor porosidad, pero utilizando condiciones menos agresivas de temperatura y menores cantidades de agente activante, para hacer dichas aplicaciones más viables a nivel industrial.

Para ello se han llevado a cabo activaciones de tres precursores diferentes, coque de petróleo, material polimérico y material lignocelulósico, en presencia de mezclas KOH/KCl o NaOH/NaCl. También se estudiará su efecto en activaciones en la que se ha incrementado la cantidad de potasio mediante la utilización de mezclas KOH/K₂CO₃. Para ello se va a realizar no sólo la caracterización de los materiales, sino también un seguimiento de los gases generados durante la reacción mediante espectrometría de masas, con el fin de obtener información sobre las reacciones que se producen.

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1 Activación KOH/KCL

Para realizar un estudio sistemático de la adición de KCl a la reacción del precursor con KOH, se prepararon muestras con 3 precursores muy distintos, de forma que los posibles cambios obtenidos pudieran atribuirse al mecanismo mismo de la reacción y no a procesos específicos que se dieran en un precursor en concreto. Dichos precursores han sido: la cáscara resultante de un fruto brasileño denominado Cupuaçú (CUP), el cual se corresponde con un material lignocelulósico, similar a una almendra, pero de mayor tamaño. Un coque industrial denominado Coque 3. Y un precursor polimérico de poliuretano, obtenido tras dejar secar 7 días el producto de una espuma de poliuretano (PU), obteniéndose una espuma de poliuretano que tras ser triturada y tamizada daba un polvo de 1-2mm.

Todas las activaciones fueron llevadas a cabo siguiendo el mismo procedimiento ya descrito en el capítulo 4 para el caso de muestras activadas únicamente con KOH. Las muestras a las que se les añadió KCl se realizaron siguiendo el mismo procedimiento, salvo que durante la mezcla física añadida al molino de bolas, se añadió también KCl. La cantidad de KOH añadida con respecto al experimento con KCl se mantenía constante, de forma que a las muestras se les añadió un 20% de KCl molar extra, con respecto a la cantidad de KOH, así que si una muestra lleva 5g de KOH, se le añadía 0,88g de KCl. En cuanto a las condiciones de activación, en todos los casos se utilizaron rampas de calentamiento de 2°C/min, así como tiempos de mantenimiento de 2h y flujos de nitrógeno de 100mL/min.

La nomenclatura de las muestras indica la relación de KOH y la temperatura de la activación mediante el siguiente esquema: (Tipo de precursor) (relación C:KOH másica) (Temperatura de la activación en °C).

5.2.2. Estudio del mecanismo de activación con mezclas KOH/KCl mediante desorción térmica programada (DTP)

Se ha utilizado 100mg de mezcla con una proporción en masa de 1:2 carbón:KOH, partiendo del carbón derivado de PU, aplicando un flujo de 50ml de He y una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 900°C. Se cuantificó a su vez la cantidad de gases emitidos mediante un espectrómetro de masas Omnistar TM Balzers. Para cuantificar el hidrógeno se calibra el equipo llevando a cabo la reducción de un patrón de CuO. Para calibrar el CO y el CO₂ se utilizó un patrón de oxalato de Calcio (CaC₂O₄·H₂O). Dichos gases son, de acuerdo a la bibliografía ^{39,107,88}, los gases producidos en esta activación..

Para estudiar las diferencias entre las muestras activadas con KCl en comparación con las que sólo contienen KOH, se llevó a cabo el mismo experimento de DTP con otra muestra a la cual se le añadió un 20% en masa de KCl. En ambos casos se partió del material de PU-C500. Ambas muestras fueron desgasificadas a 120°C durante 2h, y mantenidas otras 4h en helio hasta el enfriamiento para eliminar la mayor parte del agua adsorbida, dada la higroscopicidad del KOH.

5.2.3. Activación NaOH/NaCl

Para llevar a cabo las activaciones se siguió el procedimiento habitual ya descrito de la mezcla física de los reactivos. En el caso de las mezclas con cloruro sódico, se adicionó una cantidad de NaCl en un 15% molar con respecto a la totalidad de la mezcla NaOH/NaCl, que corresponde a la proporción de la mezcla eutéctica, estando el NaOH en las proporciones habituales con respecto al carbón. En todos los casos se mantuvo la activación durante 2horas, se utilizó un flujo de nitrógeno de 100mL/min, y una rampa de calentamiento de 2°C/min.

5.2.4. Activación con mezclas KOH/K₂CO₃

Las activaciones mediante carbonato potásico fueron llevadas a cabo de la misma forma que las anteriores. Se adicionó una cantidad molar mediante el mismo

método que el KCl, que osciló entre 10 y 20% molar. Las condiciones de activación fueron las mismas que en el caso del KCl y el NaCl.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Estudio de la activación utilizando KOH o mezclas KOH/KCl

5.3.1.1. Rendimiento

A continuación, se exponen los resultados de los rendimientos de carbón activo obtenidos con respecto al carbón inicial para alguna de las muestras preparadas.

Tabla 5.1. Rendimiento de los materiales con respecto al carbono inicial, para las muestras activadas con KOH y sus homólogas a las que se añadió también un 20% molar de KCl.

PRECURSOR	Rendimiento _{KOH} (%)	Rendimiento _{KOH- KCl} (%)
CUP 1:1 600	46	75
CUP 1:1 700	41	65
PU 1:2 600	60	80
PU 1:2 700	55	72
Coque 1:1 600	84	93
Coque 1:2 600	74	77

La Tabla 5.1 presenta los rendimientos de sólido carbonoso después del proceso de activación. Se comprueba que, en todos los casos, la adición de KCl al proceso eleva los rendimientos. En el caso de la utilización de coque como precursor se incrementan en una menor medida, mientras que en el caso del PU y el CUP, hay una diferencia significativa. En todos los casos, la utilización de temperaturas de activación más elevadas, hace que la diferencia de rendimientos entre la activación con KOH y la mezcla KOH/KCl disminuya.

Los rendimientos parecen variar en función del precursor, de acuerdo en a su organización estructural y reactividad, de manera que los rendimientos obtenidos por los materiales lignocelulósicos, con una estructura más desordenada, son menores que los de los coques, mientras que los de los materiales poliméricos se encuentran en mitad de ambos. Esto es debido probablemente a que en una

estructura más ordenada o con mayores dominios grafiticos, hay una menor tendencia a que el carbón reaccione, comparado con materiales lignocelulósicos o menos ordenados, donde la reactividad del carbón formado es mayor, y el proceso de activación suele conllevar pérdidas de material, que no siempre se materializan en formación de porosidad.

5.3.1.2. Caracterización de los carbones activos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se han estudiado los carbones activos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido para determinar el efecto de la adición de KCl en la activación en la morfología de las partículas de los carbones activos. Se espera encontrar alguna diferencia ya que se supone la activación en presencia del KCl se lleva a cabo de forma más uniforme. A modo comparativo se analizaron las muestras activadas a 600°C con relaciones de C:KOH de 1:2, para todos los materiales. Para llevar a cabo una comparación precisa se han seleccionado imágenes con la misma magnificación, intentando siempre obtener una a bajos aumentos, para comparar el tamaño y la forma de las partículas, y otra a mayores aumentos, para obtener una idea más precisa de la morfología de las partículas. A continuación, se analizarán individualmente los carbones activos obtenidos con cada precursor.

a) PUOLIURETANO (PU)

En primer lugar, se presentan las imágenes obtenidas con el precursor PU activado con KOH y mezcla de KOH/KCl. Comparando las imágenes de la Figura 5.1 a) con la 5.2.a), las de menor aumento, se aprecia que las partículas de la activación con KOH poseen un aspecto más rugoso en la superficie (Figura 5.1. a), mientras que en el caso de la activación con KCl (Fig 5.2a) se observa menos bordes de grano, siendo las partículas más planas y con bordes más angulosos. Al observar las partículas con una mayor magnificación, Figuras 5.1. b) y Figuras 5.2. b), se observa que en el caso de la activación con KOH (Fig. 5.2. b), parece que las partículas tengan gránulos aglomerados, mientras que el caso de la activación con la mezcla KOH/KCl, las partículas tienen el aspecto de “rocas” lisas, denotando por tanto que la activación con KOH produce unas características superficiales más irregulares en

comparación con la de la mezcla KOH/KCl, en la cual se aprecian estructuras más uniformes.

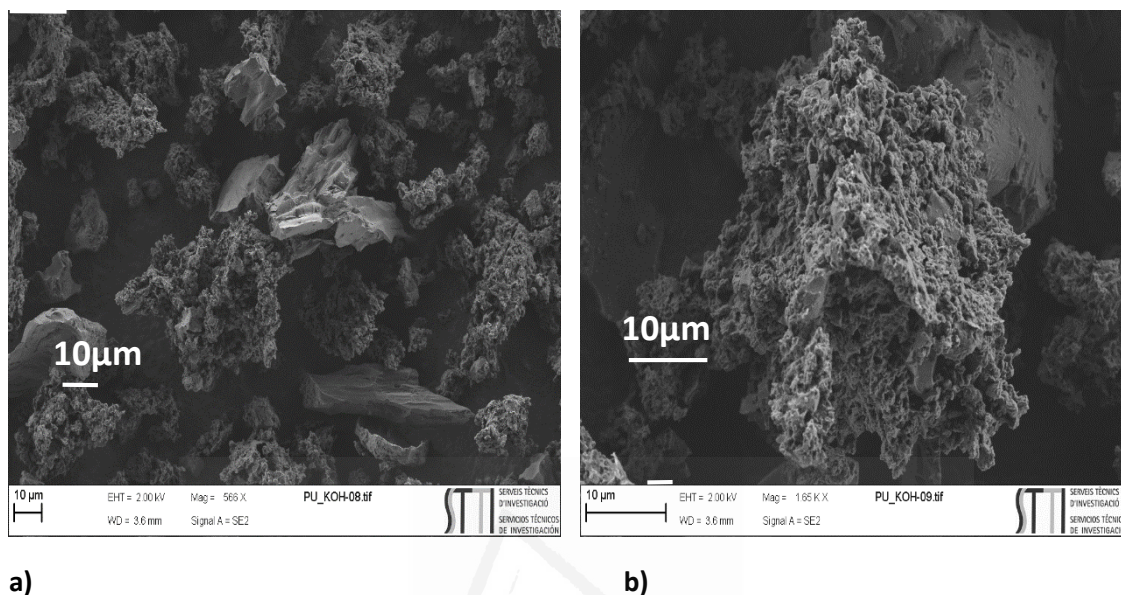


Figura 5.1. Muestras de PU 1:2 700 activado con KOH a) baja magnificación (500 aumentos) ; b) alta magnificación (1600 aumentos)

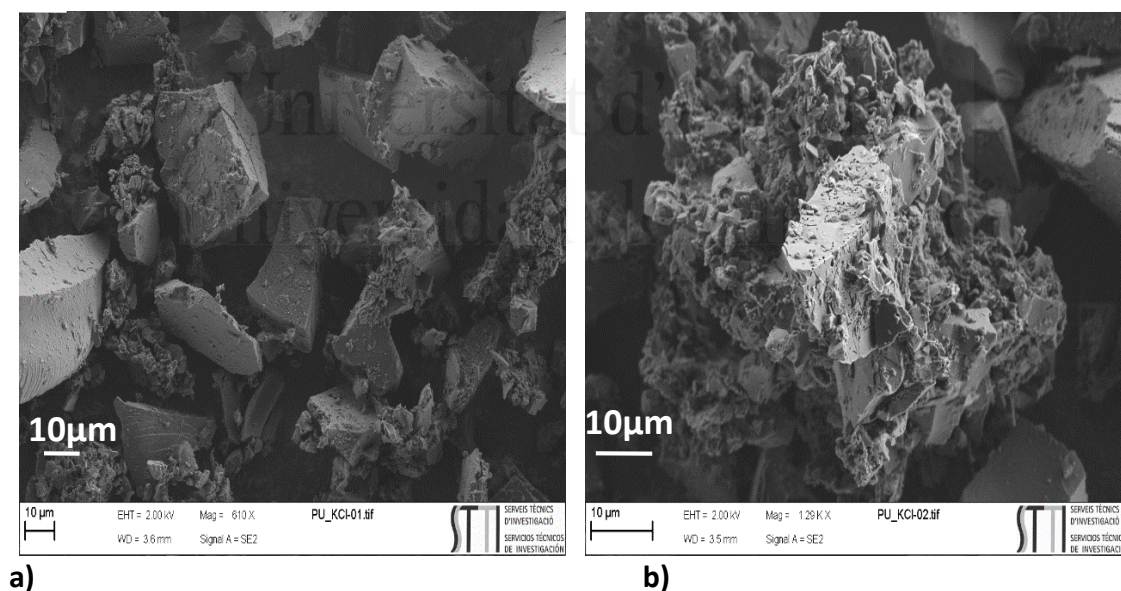
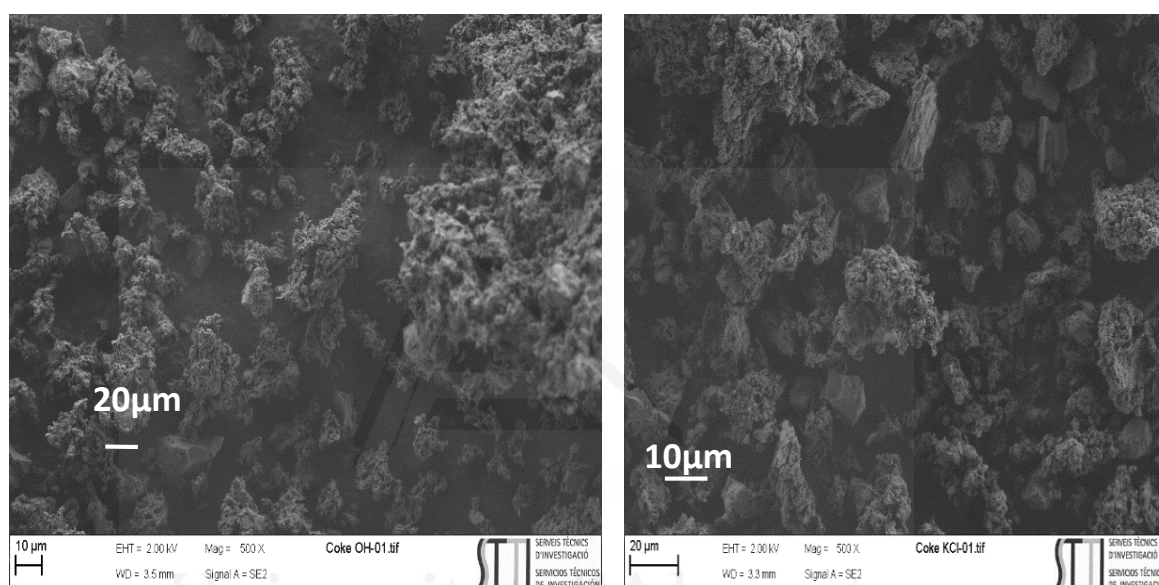


Figura 5.2. Muestras de PU 1:2 700 activado con KOH/KCl 15% masa de KCL a) baja magnificación (600 aumentos) ; b) alta magnificación (1300 aumentos)

b) Coque

En primer lugar se ha estudiado la morfología del coque activado con KOH (Figura 5.3. a)) y el coque activado con la mezcla KOH/KCl (Figura 5.3. b)),

obtenidas con baja magnificación. Las muestras de Coque activadas con KOH o con KOH+KCl no muestran diferencias apreciables en cuanto a la forma o el tamaño de las partículas al ser observadas a bajas magnificaciones (500 aumentos). Si bien esto no demuestra que dichas diferencias no existan, por ello se estudiaron aplicando mayores magnificaciones. Las imágenes obtenidas aplicando mayores aumentos (Figuras 5.4. y 5.5), evidencian una mayor organización en las muestras activadas con KCl (Fig 5.5 a y b).



a) **b)**
Figura 5.3. Imágenes del coque 1:2 600 activado con a) KOH condiciones ; b) KOH /KCl 15% en amsa, obtenidas con baja magnificación (500 aumentos)

Así, cuando se observa con una menor magnificación, se evidencian mayores dominios planos, que forman capas y sucesivas láminas, mientras que en la activada únicamente con KOH, este tipo de estructuras parecen de menor tamaño. Al aumentar la magnificación, Figuras b), se aprecia una mayor organización en la muestra activada con la mezcla KOH/KCl, en la cual predominan los dominios planos de mayor tamaño, mientras que en la imagen de la muestra activada con KOH se encuentran partículas más pequeñas, ordenadas de forma más aleatoria. Si bien también parecen formar capas, estas poseen un menor tamaño y alineamiento.

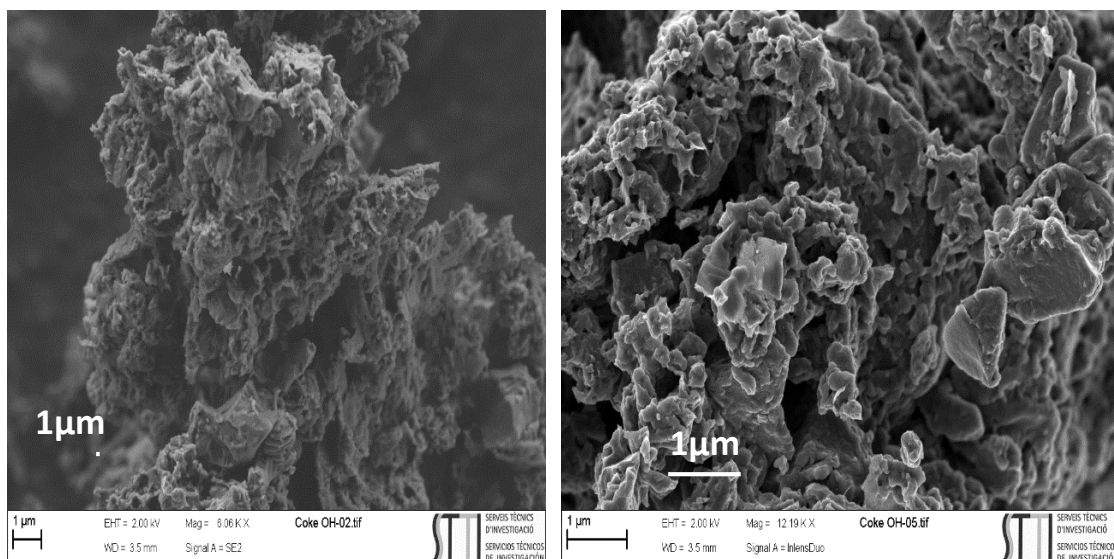


Figura 5.4. Muestras de coque 1:2 600 activado con KOH a) baja magnificación (6000 aumentos) ; b) alta magnificación (12000 aumentos)

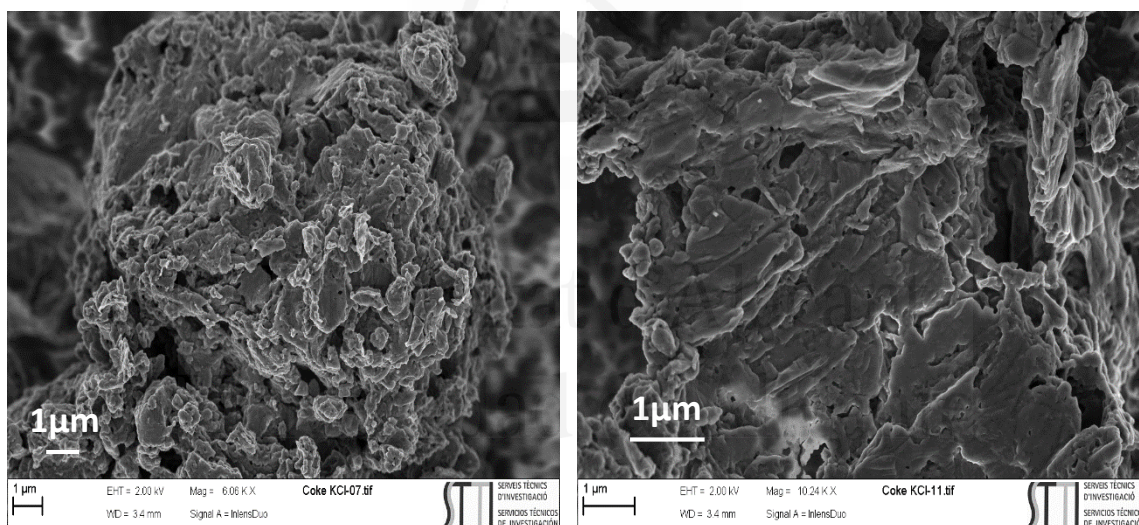


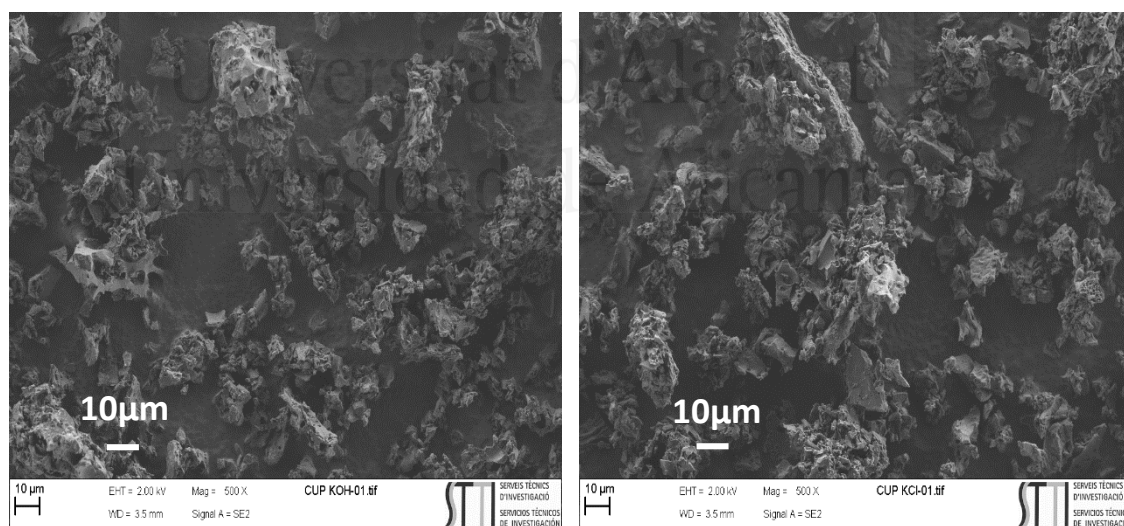
Figura 5.5. Muestras de coque 1:2 600 activado con KOH/KCl 15% en masaa) baja magnificación (6000 aumentos) ; b) alta magnificación (10000 aumentos)

Hay que puntualizar que las diferencias en la organización observadas son consecuencia del proceso de activación, es decir, de cómo ha atacado el agente activante al precursor carbonoso. De esta manera, parece que, en con la mezcla KOH/KCl, se respetan en mayor medida las estructuras ordenadas provenientes del coque.

c) CUPUAÇÚ (CUP)

Se ha estudiado el efecto de la activación con KOH o mezcla KOH/KCl en los carbones obtenidos a partir de un precursor lignocelulósico como es el Cupuaçú (CUP). Tal cómo se ha realizado en el caso del coque, en primer lugar, se ha observado las muestras obtenidas con los dos activantes a una menor magnificación, 500 aumentos. Como ocurrió con el coque, no se aprecian diferencias significativas en la morfología de las partículas al observarse a esta magnificación (Fig. 5.6 a y b). Sin embargo, si se aprecian diferencias entre los dos procesos al observarlas con una mayor magnificación.

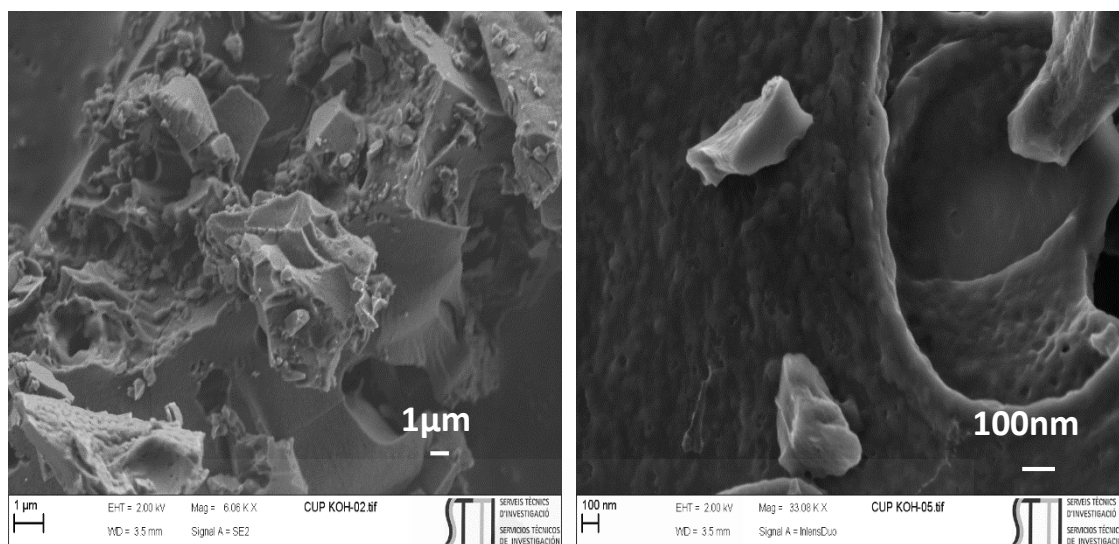
Cuando se observan las partículas a mayores magnificaciones, 6000 aumentos, (Fig. 5.7 y 5.8), se puede destacar que en la muestra activada con KOH se aprecian partículas con más bordes y con un mayor desorden, Fig. 5.7 a), mientras en la activación con la mezcla KOH/KCl, (Fig 5.8 a), se observan partículas más pequeñas, y que, además, contienen menos bordes, siendo su geometría más plana.



a) b)
Figura 5.6. Imágenes de CUP 1:1 700 activado: a) KOH; b) KOH /KCl 15% en masa obtenidas con baja magnificación (500 aumentos)

Por otro lado, cuando se observa a altas magnificaciones, 30000 aumentos, Figuras 5.7 b y 5.8 b), puede apreciarse en el caso de la activación con la mezcla KOH/KCl (Fig 5.8 b) que la superficie de las partículas no es lisa, si no que posee

protuberancias pequeñas y uniformes, similares a olas en su superficie, lo cual parece indicar que el material ha sufrido una mayor erosión durante la activación, efecto que es mucho más débil en las muestras con KOH (Fig 5.7b)



a) **b)**
Figura 5.7. Muestras de CUP 1:1 700 activado con KOH a) baja magnificación (6000 aumentos) ; b) alta magnificación (35000 aumentos)

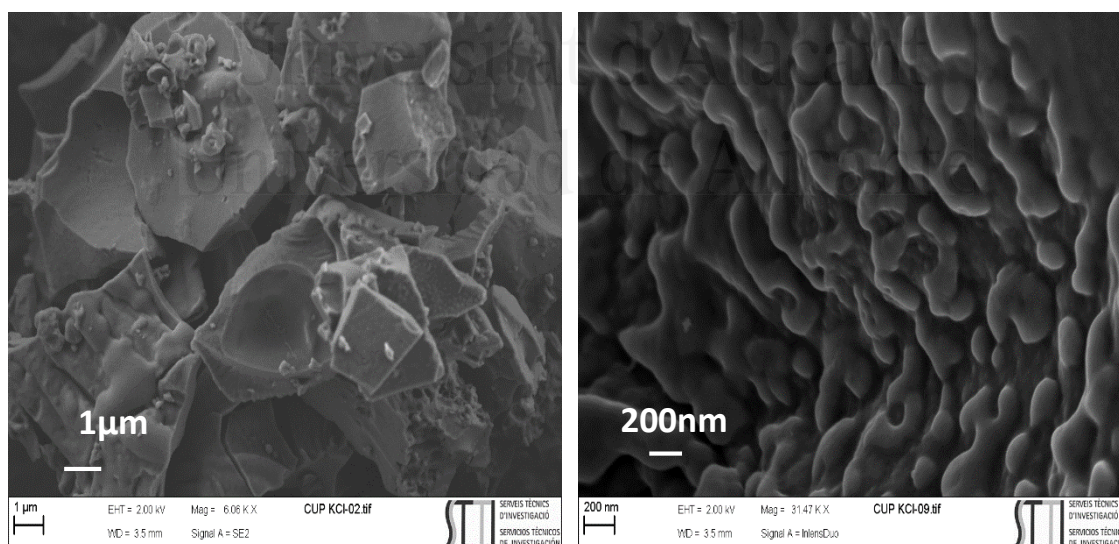


Figura 5.8. Muestras de CUP 1:1 700 activado con KOH/KCl 15% en masa a) baja magnificación (6000 aumentos) ; b) alta magnificación (31000 aumentos).

De la observación de todas las muestras se puede concluir que la activación usando mezclas de KOH/KCl parece que ocurra de una manera más homogénea,

pues se observan materiales más organizados y con menos terrazas, formándose partículas más grandes y planas.

5.3.1.3. Caracterización textural

La caracterización de la morfología de las partículas mediante SEM ha revelado que existen diferencias entre los diferentes carbones activados con KOH originados por la utilización de mezclas conteniendo KCl. Es por tanto deseable determinar si dichas diferencias se observan también en la nanoporosidad de los carbones, por lo que se ha procedido a caracterizar texturalmente los carbones activos preparados mediante adsorción de nitrógeno a -196°C y de CO_2 a 0°C . De esta manera se ha determinado la isoterma de adsorción de N_2 y CO_2 .

Aplicando las ecuaciones de BET y DR, ampliamente utilizadas para la cuantificación del área superficial y el volumen de microporos para materiales ^{123,81,118}, se obtuvieron los datos de dichas características para los materiales preparados. La Tabla 5.3 resume la información obtenida de dicha caracterización.

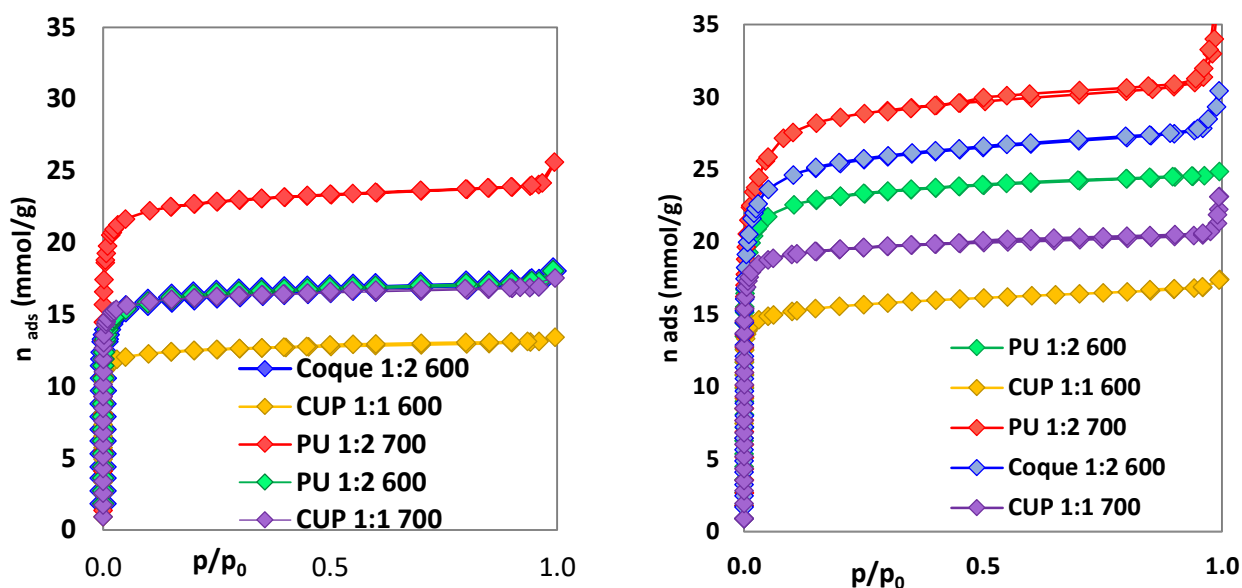
Las Figuras 5.9 presentan las isotermas de adsorción de N_2 para diferentes precursores activados con KOH y mezclas de KOH/KCl. Es de destacar que las isotermas presentadas son, en todos los casos, típicas de materiales microporosos, de manera que presentan un codo muy estrecho.

Precursor	C:KOH _(mass)	KCl(%) _{mol*}	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V ₀ ^{N₂} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V ₀ ^{CO₂} (cm ³ /g)	n _{co2} (mmol/g) 0°C,1bar
Coque	1:2	0	500	900	0.35	0.35	0.00	0.33	4.3
Coque	1:2	20	500	1110	0.50	0.43	0.07	0.60	4.7
Coque	1:1	0	600	960	0.40	0.37	0.03	0.44	5.4
Coque	1:1	20	600	1390	0.60	0.54	0.06	0.57	6.6
Coque	1:2	0	600	1450	0.58	0.54	0.04	0.42	6.6
Coque	1:2	20	600	2230	0.97	0.87	0.10	0.66	6.7
PU	1:2	0	600	1470	0.61	0.60	0.01	0.66	6.4

PU	1:2	20	600	2020	0.85	0.80	0.05	0.65	7.4
PU	1:2	0	700	2040	0.57	0.54	0.03	0.56	6.4
PU	1:2	20	700	2500	1.09	0.99	0.10	0.67	7.3
PU	1:3	0	800	2110	1.01	0.73	0.28	0.58	5.0
PU	1:3	20	800	2080	0.96	0.77	0.19	0.57	5.0
PU	1:3	70	800	2100	1.03	0.75	0.28	0.49	5.0
CUP	1:1	0	600	1130	0.46	0.43	0.03	0.51	6.1
CUP	1:1	20	600	1380	0.58	0.53	0.05	0.62	6.9
CUP	1:1	0	700	1470	0.59	0.56	0.03	0.64	7.0
CUP	1:1	20	700	1740	0.71	0.68	0.03	0.74	7.8

Tabla 5.2. Características texturales de los carbones preparados*El porcentaje molar de KCl añadido es independiente de la cantidad de muestra.

Al analizar los datos presentados en la Tabla 5.2 se puede destacar que, en todos los casos, independientemente de la naturaleza del precursor, salvo en las activaciones realizadas a 800°C, las activaciones utilizando mezclas de KOH/KCl causaron un incremento en el área superficial, el volumen de microporos y microporos estrechos y la cantidad de CO₂ adsorbido a 0°C de los carbones activos, sin elevar demasiado la porosidad. Este hecho que puede ser constatado tanto observando las isothermas de adsorción como en las propiedades texturales presentadas. Así, se observa que en el caso de la utilización de coque como precursor el área superficial aumenta entre un 23 y un 53% al utilizar mezclas de KOH/KCl con respecto a las activaciones con KOH. En cualquier caso, es destacable que los carbones siguen siendo muy microporosos, de manera que se incrementa especialmente el volumen de microporos estrechos sin aumentar la mesoporosidad.



a)

b)

Figura 5.9. Isothermas de N_2 a $-198,5^\circ\text{C}$ de las muestras activadas con: a) KOH; b) mezcla de KOH/KCl con un 20% molar de KCl.

Este hecho está muy relacionado con la realización de la activación a baja temperatura y con la utilización de bajas relaciones de KOH/KCl, que permiten un desarrollo profundo de la microporosidad sin un excesivo ensanchamiento del poro. Las causas de este comportamiento se estudiaron con más de detalle en el siguiente punto donde se analizará los gases procedentes de la activación mediante espectroscopia de masas.

Por otra parte, en el caso de la utilización del PU como precursor, se ha observado un aumento de casi el 40 % del área superficial en la activación a 600°C , reduciéndose a 23 % al aumentar la temperatura de activación a 700°C , y a no causar diferencias cuando la activación es a 800°C . Con esta muestra se ha estudiado también el efecto de variar la cantidad de KCl en la mezcla KOH/KCl. Así, la Figura 5.10 presenta las isothermas de adsorción de las muestras obtenidos al variar la proporción de KCl añadido. En las muestras activadas a 800°C se observa que, incluso añadiendo una mayor proporción de KCl, el área superficial y la forma de las isothermas apenas cambian, tal y como también se aprecia en la Tabla 5.2. Sin embargo, las muestras que se activaron a 600°C con mezclas de KOH/KCl mostraron mayores diferencias en la cantidad de nitrógeno adsorbida, que se traduce en una

mayor superficie de BET y una mayor porosidad, sin ensanchamiento de esta. Es de destacar que el aumento de la cantidad de KCl del 20 al 25% no produce un aumento de la porosidad, estando las desviaciones encontradas dentro del error de muestreo.

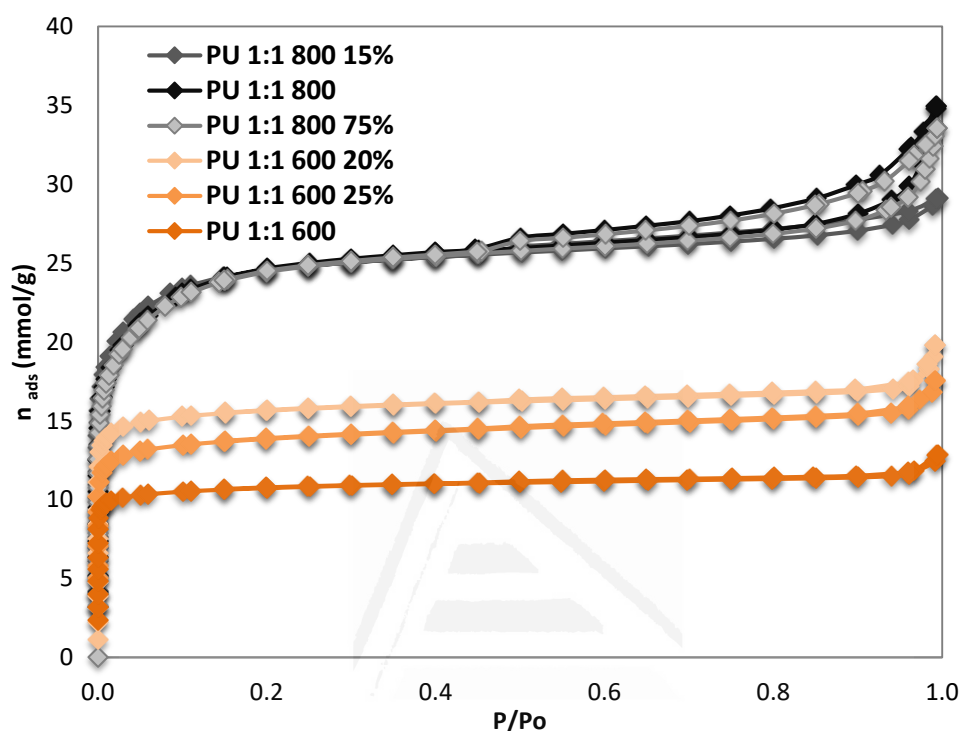


Figura 5.10. Isotermas de N₂ a -195,8°C de las muestras con distintas proporciones de KCl.

Por último, destacar que el material lignocelulósico, CUP, también incrementa el área superficial al activarse con la mezcla KOH/KCl, aunque el aumento obtenido en la activación a 600°C en relación 1:1 es algo menor que en el caso del coque, un 22% frente a un 44%.

De esta manera, la información obtenida a partir de las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ indica que no sólo ha ocurrido un incremento sustancial en el área superficial, sino que el proceso de activación se está llevando a cabo de una forma más eficiente y homogénea, puesto que el tamaño de los poros formados no parece haber aumentado. También se observa que, en la mayoría de las muestras activadas con KOH, al generar mayor porosidad, ya sea mediante activaciones a mayor temperatura o con mayor proporción de KOH, se consigue un aumento de área, pero con una consiguiente disminución en la adsorción de CO₂, debido a que se produce un ensanchamiento de los poros, y por tanto deja de existir la suficiente

interacción, tal como se indicó en el capítulo 4. Sin embargo, con la activación con mezclas KOH-KCl, todas las muestras presentan un aumento en sus capacidades de almacenamiento de CO_2 , así como formas muy similares en las isothermas de nitrógeno, por lo tanto, es probable que la función del KCl sea mejorar la eficiencia de la activación con KOH, más que actuar directamente como activante. Las Figuras 5.11 presentan la adsorción de CO_2 a 0°C hasta 1 bar para las muestras activadas con KOH, Fig. 5.11 a) y con mezclas de KOH, Fig. 5.11 b).

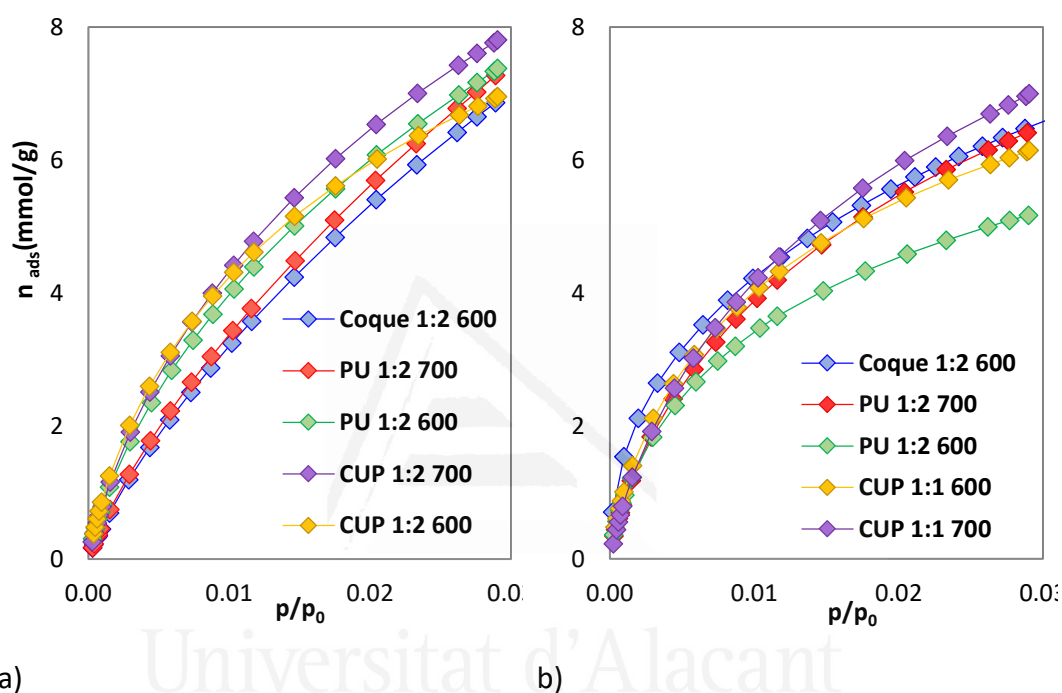


Figura 5.11. Isothermas de CO_2 a 0°C de las muestras: a) activadas con KOH; b) con la mezcla de KOH KCl 20% molar de KCl.

En primer lugar se va a comparar las isothermas de la muestra obtenida a partir del coque activado a 600°C , con relación C:KOH 1:2, círculos azules. Se observa un aumento de la adsorción de CO_2 a 1 bar de 6.5 a 6.9 mmol/g al usar mezclas de KOH/KCl. Sin embargo, la curva para la muestra activada con KOH presenta una mayor pendiente para adsorciones a baja presión denotando que esta muestra presenta una mayor proporción de microporos muy estrechos, que no es observable mediante la adsorción de nitrógeno, lo que hace que esta muestra pueda ser interesante para separación de gases.

Las muestras obtenidas con el PU también presentan variaciones similares. Comparando las dos muestras activadas a 600°C , se produce un aumento de 5.2 a

7.4 mmol/g en la adsorción a 1 bar con la utilización de mezclas KOH/KCl, siendo los valores de adsorción encontrados muy elevados. En este caso, sin embargo, la adsorción a baja presión, de CO₂ es superior incluso a baja presiones. Sin embargo, al aumentar la temperatura de activación a 700°C, se observa un aumento de la adsorción de CO₂ a 1 bar de 6.4 a 7.3 mmol/g al utilizar la mezcla KOH/KCl, siendo en este caso la adsorción para bajas presiones de CO₂ mayor para el caso de la muestra activada con KOH.

Por último, cuando se utiliza como precursor el material lignocelulósico, CUP, se observa una mayor adsorción de CO₂ tanto a 600 como a 700°C, tanto a bajas presiones como a presión de 1 bar. De hecho, a esta presión se aumenta de 6.1 a 6.9 mmol/g a 600°C y de 7 a 7.8 mmol/g a 800°C utilizando mezclas con KOH/KCl. Destacar que la mayor adsorción de CO₂ a 1 Bar encontrada ha sido utilizando este precursor.

Para explicar este comportamiento observado se ha estudiado el diagrama de fases KOH/KCl, Figura 5.12. En este diagrama se observa que utilizando KOH puro se encuentra en estado fundido por encima de 404 °C. Esta temperatura se mantiene prácticamente inalterada si introducimos mezclas hasta un 26% molar. A partir de esta proporción el punto de fusión aumenta considerablemente hasta 771°C, temperatura del punto de fusión del KCl. Utilizando mezclas por debajo de 26% se puede obtener un fundido elevando la concentración de iones potasio sin aumentar demasiado la concentración de iones OH⁻. Esto permitiría tener una elevada concentración de iones potasio sin aumentar la corrosividad del medio.

Muchos trabajos indican que la intercalación de potasio entre las láminas gráficas juega un papel importante en el proceso de activación con este hidróxido por lo que se pensaba que un aumento de la concentración de potasio podía tener un efecto positivo en la activación. Hay que tener en cuenta que las activaciones con KCl puro, incluso por encima de 800°C no se producen, denotando la importancia de la presencia de los iones OH⁻ en el medio. Sin embargo, el hecho de que no se encuentren diferencias entre la activación con KOH y la mezcla KOH/KCl a 800°C y el hecho que no se ha encontrado mejoras aumentando la proporción de KCl por encima del 25% parece indicar que la relación de iones OH⁻ con respecto al

contenido en Carbono e Hidrógeno también puede ser crítica. Para obtener una mayor información de estos procesos se ha estudiado mediante reacción térmica programada la reacción tanto con KOH como con mezclas KOH/KCl.

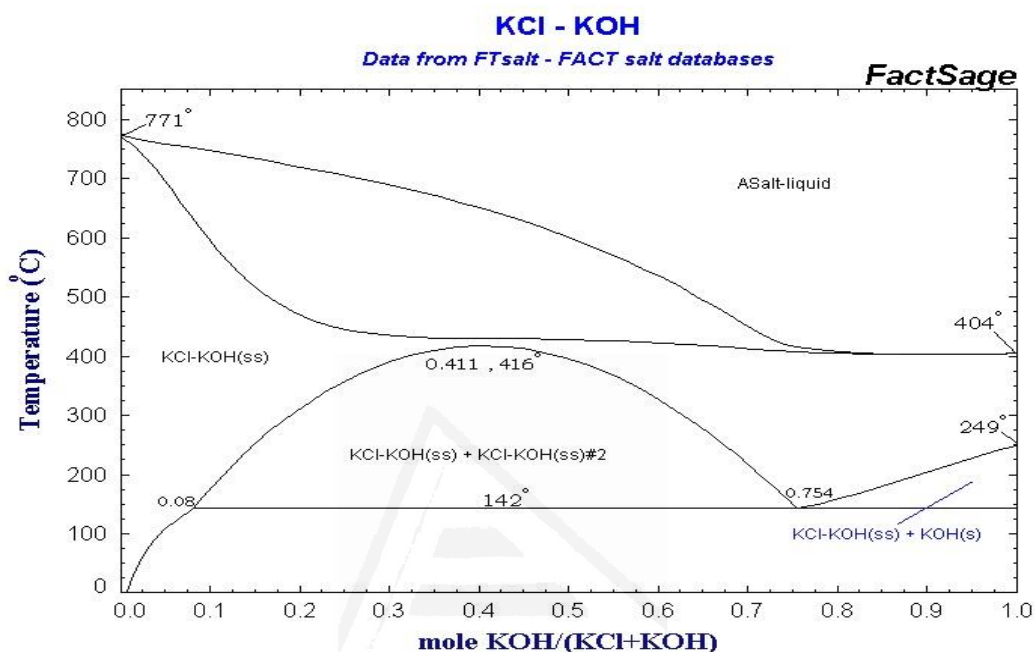
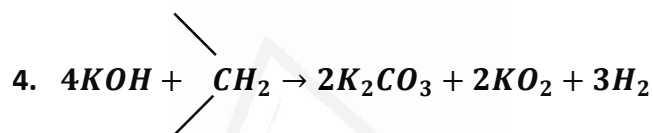
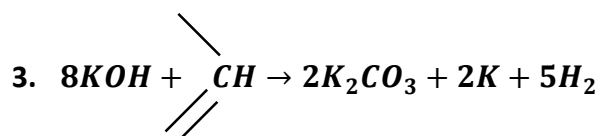
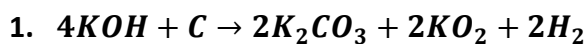


Figura. 5.12. Diagrama de fases KOH/KCl

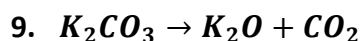
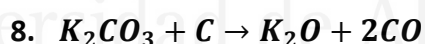
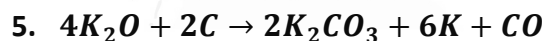
5.3.1.4. Estudio de la reacción de activación mediante reacción térmica programada (TPD)

El análisis de los gases producidos durante la reacción de activación con KOH o mezclas KOH/KCl mediante espectrometría de masas se llevó a cabo con la idea de indagar más a fondo en el proceso de activación. Medir la cantidad de cada gas generado, así como la temperatura a la que se genera, puede ser un indicativo de las reacciones que tiene lugar. Los gases que principalmente se recogieron durante la reacción fueron principalmente vapor de agua, hidrógeno, CO y CO₂. Estudios previos realizados por el grupo de investigación estudiando el mecanismo de activación con coques revelaron que se producen estos gases de manera que tanto la producción de H₂ como CO y CO₂ dan una información muy importante de los procesos que tienen lugar ⁸⁸. Así, se encontró que el hidrógeno liberado en la reacción con el KOH se produce debido a la propia reacción del coque con el KOH y

no por las reacciones de pirólisis que sufre este durante el tratamiento de activación. En ese trabajo se propuso como reacciones principales para la producción de hidrogeno las presentadas por Ottawa et al. ¹³⁷ reacción (1 y 2) y las propuestas por Yamashita et al ¹³⁸ reacciones (2) y (3):



Y las reacciones que generan CO y CO₂:



De esta manera se puede visualizar la activación con KOH de manera que a 300°C el KOH comienza a reaccionar con los coques de acuerdo a las reacciones (1-4), desprendiendo H₂ y produciendo K₂CO₃. Dichas reacciones finalizan a 600°C en dicho trabajo y entran en juego las reacciones (5-9), a 600-800°C, que producen CO y CO₂. Así habría una fase de activación con desarrollo de porosidad a temperaturas “bajas”, asociada al desprendimiento de hidrógeno y, posteriormente una

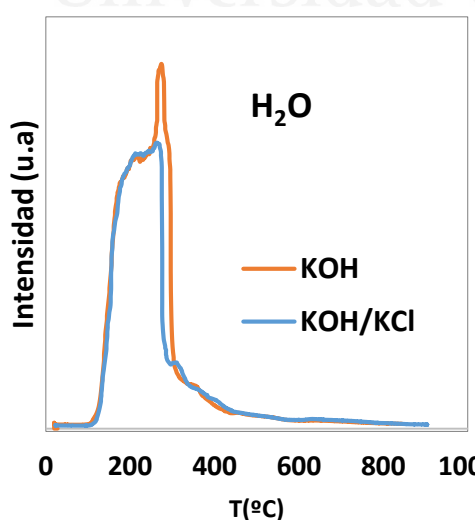
activación a “alta” temperatura, hasta 800°C, asociada al desprendimiento de CO, que trae consigo un desarrollo de poros adicional.

La Tabla 5.3 resume la cuantificación de los gases obtenido mediante TPD de una mezcla del precursor, PU, con KOH y del precursor con una mezcla de KOH/KCl. Se puede observar que se produce una mayor cantidad hidrógeno y un rendimiento mayor rendimiento del proceso cuando la activación se realiza utilizando mezclas de KOH/KCl. Dado que las cantidades de precursor utilizado son las mismas las diferencias se pueden achacar a los procesos que tienen lugar en la activación. Sin embargo, en el caso de la producción de CO las cantidades cuantificadas en los dos experimentos son muy similares, lo que parece indicar que las mayores diferencias se encuentran principalmente en las reacciones que han llevado a la producción de Hidrógeno.

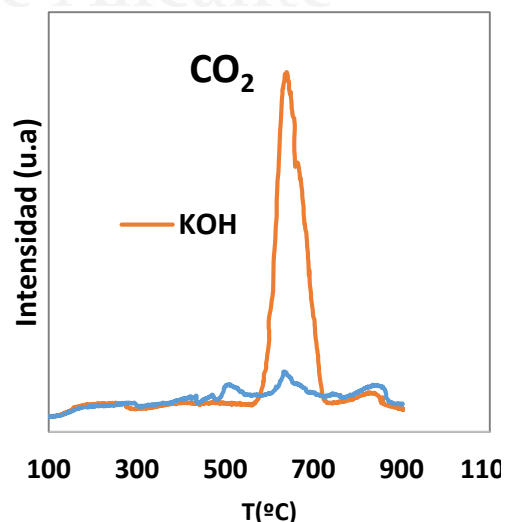
Tabla 5.3. Cuantificación de la salida de gases durante el experimento de TPD.

Muestra	n_{H_2} (mmol/g)	Yield _{KOH} (%)	n_{CO} (mmol/g)	m_{CO_2} (mmol/g)
KOH	7.35	85	3.79	0.022
KOH+KCl	8.39	91	3.69	0.008

n_{H_2} con respecto a la cantidad de KOH inicial, mientras que el resto de valores se calcularon con respecto a la masa total.



a)



b)

Figura 5.13. Perfiles obtenidos durante los experimentos de TPD para las muestras activada con KOH y con una mezcla de KOH/KCl de los gases a) H₂O; b) CO₂.

La Figura 5.13 a,b) presenta los perfiles para el vapor de agua y CO₂ evolucionado para la activación con KOH y con una mezcla de KOH/KCl. La evolución del agua, dado que la muestra de carbón ha sido desgasificada, podría provenir del KOH, dado que es altamente higroscópico y además puede deshidratarse a alta temperatura, de las reacciones pirólisis de la brea con la temperatura o de la propia reacción de activación. Hay que destacar que en la evolución de vapor de agua se detectó una señal intensa que comienza alrededor de 100°C, con un máximo de evolución sobre los 200°C y desciende sobre 300°C, de manera que a partir de 400°C se ha completado la evolución de vapor de agua, Fig. 5.13 a).

Ambos activantes producen curvas muy parecidas, con la excepción de que en el caso de la activación con KOH se observa un pico más puntiagudo que aparece alrededor de 270°C, aunque la cantidad evolucionada en ese pico es pequeña. Este pico podría deberse a una producción de agua mediante la reacción de activación de acuerdo a la reacción 6. Aun así, las cantidades de agua evolucionadas son demasiado elevadas para pesar que se hayan producido mediante la reacción del KOH con el precursor, por lo que se piensa que el vapor de agua evolucionado proviene principalmente del KOH. En estudios realizados en la literatura del proceso de activación³³, el agua producida entre 100-200°C, se asocia con agua fisisorbida. El hecho de que finalice a 300°C puede deberse a la inercia de la reacción producida por la gran cantidad de agua. Por lo tanto, es muy probable que sea agua adsorbida por el KOH dada su alta afinidad por la misma.

Por otra parte, la Figura 5.13 b) presenta los perfiles para la evolución del CO₂ durante el proceso de activación. Las curvas observadas para los dos activantes son muy distintas ya que cuando se utiliza KOH como activante se produce una banda que aparece próxima a los 600°C y que se completa por encima de los 725°C, mientras que en la muestra activada con mezclas de KOH/KCl la evolución CO₂ está prácticamente inhibida. Las reacciones 6 y 9 propuestas anteriormente son las que producen CO₂. Estas reacciones tienen lugar por encima de los 600°C. Parece que

en el caso de la activación con la mezcla KOH/KCl, las reacciones 5,7 y 8 estén más favorecidas.

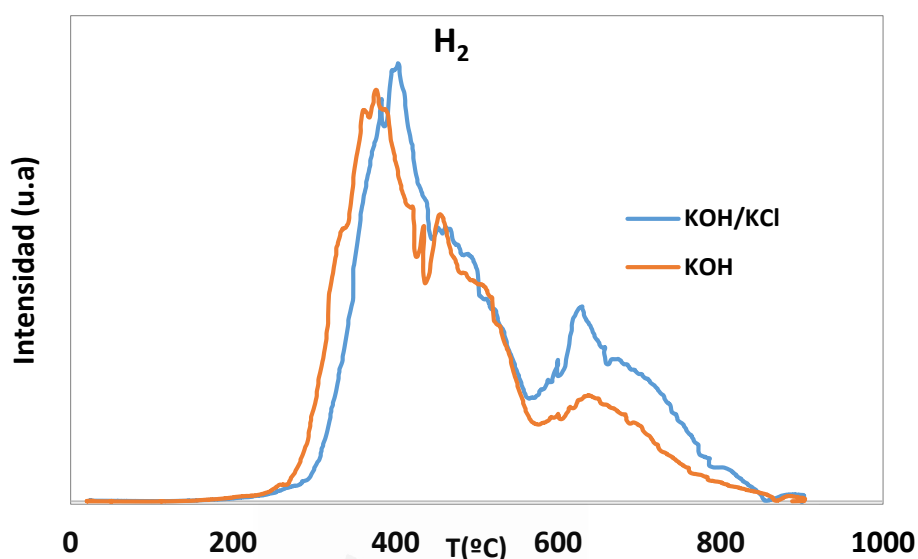


Figura 5.14. Perfil del H_2 obtenido durante los experimentos de TPD para las muestras activadas con KOH y con una mezcla de KOH/KCl.

La Figura 5.14 presenta el perfil para la evolución de H_2 . Los perfiles de la activación con KOH y con mezcla KOH/KCl sigue un patrón similar. Se observa un inicio de la producción de H_2 a temperaturas alrededor de 260°C, con un máximo de evolución de gases alrededor de 380-400°C, un descenso de la evolución hasta temperaturas de 560°C y un pico menos intenso centrado alrededor de 620-630°C, que se extiende hasta los 800°C. La forma de los perfiles para la producción de hidrógeno es similar a la obtenida en trabajos previos^{88,39}. Sin embargo, cuando se activaron coques y breas se encontró que la producción de hidrogeno acababa a temperaturas cercanas a los 600°C, no observándose el pico de evolución de hidrógeno por encima de los 600°C^{139,107}.

Estas diferencias pueden ser originada por una diferente naturaleza de los precursores lo cual puede estar causado por el carácter de los precursores, pues en estos trabajos se utilizaron coques⁸⁸, mientras que en este estudio se ha utilizado PU. Parece que las muestras con mesofase presentan estructuras menos proclives a sufrir activaciones con KOH, sugiriendo que materiales con dominios gráficos de láminas sp^2 más extendidos son menos proclives a reaccionar con KOH que materiales con dominios más pequeños. Es también sabido que precursores más

reactivos comienzan la activación a temperaturas menores ¹⁴⁰, por lo tanto, el KOH parece reaccionar mejor con pequeños dominios grafiticos en vez de carbones con grandes dominios bien ordenados¹¹⁴, y materiales lignocelulósicos. La gráfica obtenida para el hidrógeno muestra un ligero retardo en el inicio de la reacción para la muestra con mezclas KOH/KCl. Pese a presentar después una forma muy similar, dicha diferencia puede ser debida a que la mezcla de KOH/KCl este en estado fundido a temperaturas más tardías. Este hecho podría ser debido a la presencia del agua contenida en el KOH, que ayuda a disolver este parcialmente, o bien simplemente por ligeras diferencias en la velocidad de calentamiento y difusión de la temperatura en el horno utilizado. Con respecto a las cantidades de hidrógeno evolucionado, destacar que en el caso de la activación con mezclas KOH/KCl el pico observado a 395°C es más intenso, pero sobre todo también el pico que aparece entre 600-800°C.

Dada la cantidad de hidrógeno producido, se puede asumir que la estequiometría de la reacción implica la producción de 1 mol de hidrógeno por cada 2 moles de KOH utilizados, siguiendo las ecuaciones 1 y 2, idea que se siguió para calcular los rendimientos de la Tabla 5.3. Esta estequiometria es la más utilizada en la literatura ^{88,32,33,107}. Si bien ambas ecuaciones satisfacen la estequiometría, la ecuación (1) es termodinámicamente espontánea por encima de 600°C ³². La ecuación (2) es espontánea por encima de 212°C, y está, por tanto, más favorecida. De esta forma cabe pensar que esta sea la reacción que se esté dando en primer lugar ^{139,107}. Otra evidencia en apoyo de esta teoría puede ser observada en la Figura 5.14., pues la reacción parece comenzar a unos 200°C, y alcanza su punto máximo a unos 400, que es aproximadamente la temperatura donde funde el KOH. Puesto que la reacción (1) es termodinámicamente menos favorable, es posible que tenga un mayor peso a mayor temperatura, por lo que se piensa que esta reacción es la que se está dando para producir el pico secundario por encima de 600°C, donde se obtiene más hidrógeno. En el caso de la mezcla KOH/KCl este pico tiene una mayor importancia de forma que el papel del KCl probablemente esté relacionado con la mejoría en la eficiencia de esta reacción.

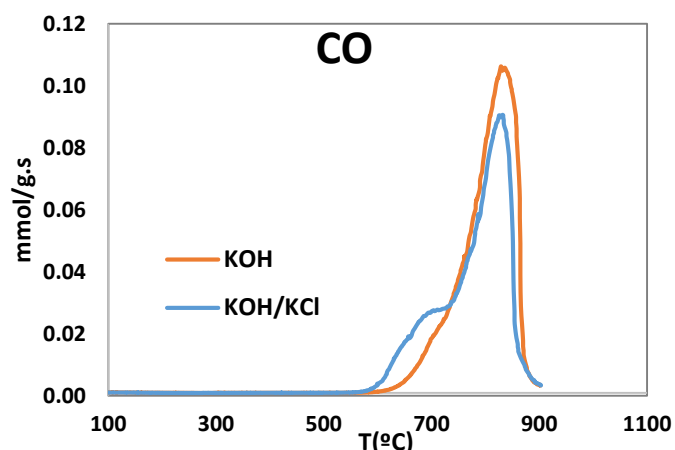


Figura 5.15. Perfil del CO obtenido durante los experimentos de TPD para las muestras activada con KOH y con una mezcla de KOH/KCl.

En cuanto a la evolución de CO, su producción se detecta a unos 600°C, y alcanza un máximo a 900°C, Figura 5.15. La reacción más favorable termodinámicamente es la (5), cuya energía libre de Gibbs se hace negativa a partir de 625°C. Sin embargo, dado que por su estequiometria no es posible que esta reacción sea la encargada de producir todo el CO detectado, pues se produce 1mol de CO por cada 4 de óxido de Potasio, por lo que las reacciones (7 y 8), para dar la descomposición de los carbonatos formados, también debe de tener una cierta importancia, como ya se ha propuesto en otros trabajos ⁴⁰. Esta reacción, es espontánea a partir de los 800°C, lo que indica que hay procesos exotérmicos que hacen que la temperatura de la muestra este por encima de este valor, como puede ser la evaporación del potasio metálico, proceso exotérmico que tiene lugar a 760°C, con cuyo aporte energético la reacción sería espontánea a esa temperatura. Todo este planteamiento coincide además con lo reportado en la literatura ¹³⁵, donde reportan que al activar con carbonato potásico a 600°C apenas existe desarrollo de la porosidad, mientras que a 800°C se obtienen materiales con superficies de BET superiores a los 1000m²/g.

5.3.2 Estudio de la activación utilizando NaOH o mezclas NaOH/NaCl

Se han realizado estudios de la reacción de activación mediante NaOH ^{33,32}, ya que es un método muy utilizado a la hora de activar materiales provenientes de residuos biológicos ^{120,141, 142}, aunque también puede ser utilizado para activar otro tipo de carbones como nanotubos ³² o incluso coques ¹⁴³ y materiales poliméricos

¹⁴⁴, si bien el grado de activación con respecto a la cantidad de agente activante añadida es menor que en el caso del KOH ¹⁴⁵.

Dados los buenos resultados de las activaciones con KOH utilizando mezclas de KOH/KCl, se intentó llevar a cabo el mismo proceso, pero utilizando NaOH, y como aditivo el NaCl. Puesto que los procesos de activación con ambas sales son similares, cabría esperar un efecto parecido en el proceso de activación.

Con este fin se realizaron activaciones utilizando un coque de origen comercial utilizado anteriormente en este capítulo. Es sabido que el NaOH funciona mejor con materiales poliméricos o biopolímeros, donde es capaz de generar porosidades prácticamente iguales a las que se obtienen utilizando KOH, mientras que en otros precursores como los coques, es más difícil generar grandes áreas superficiales, incluso a utilizando elevadas temperaturas y añadiendo altas proporciones precursor:NaOH ¹⁴⁶. Además, la reactividad depende en gran medida del precursor inicial usado ¹⁴⁰, pues al parecer actúa más efectivamente en materiales desordenados ³², desorden producido por la presencia de las cadenas alifáticas unidas a ciertos dominios gráficos. Sin embargo, es cierto que es posible sintetizar materiales con altas áreas partiendo de precursores grafitizables, como es el caso de los trabajos con ¹⁴⁷, si bien son necesarias condiciones más extremas para lograrlo.

Las Figuras 5.16 a y b) presentan el diagrama de fases de las mezclas NaOH/NaCl y NaCl/Na₂CO₃, respectivamente. El NaOH funde a 320°C y presenta un eutéctico a aproximadamente 10 % de NaCl. Además, por debajo del 25% molar en NaCl la mezcla presenta un punto de fusión por debajo de 400°C, Figura 5.15 a). Por otra parte, si se obtiene carbonato de sodio, la presencia NaCl en proporciones del 55% molar en NaCl forma una mezcla fundida a unos 630°C, muy similar a como ocurre con KOH, Figura. 5.15 b). De esta manera se eligió para las activaciones añadir 15% de NaCl y realizar las activaciones a 600 y 700°C, para comparar con el caso del KOH.

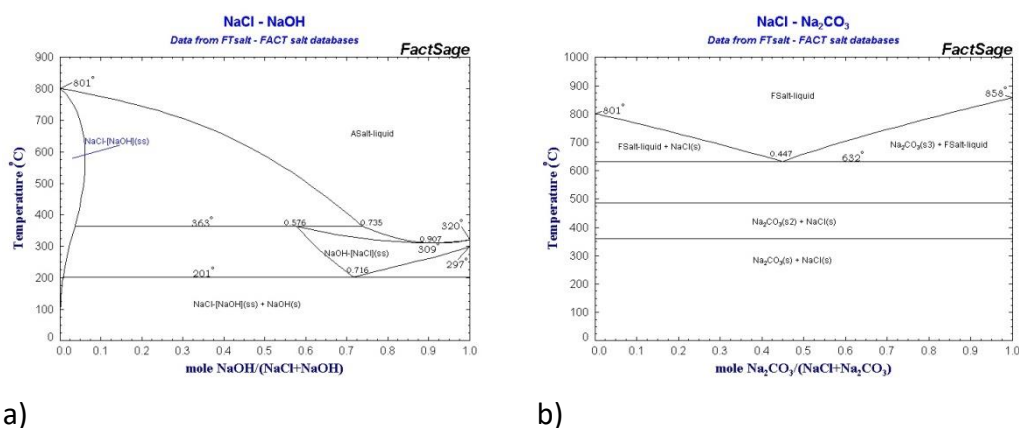


Figura. 5.16. Diagrama de fases: a) NaOH/NaCl; b) NaCl/Na₂CO₃.

Variando las condiciones de activación es posible sintetizar carbones microporosos con altas áreas específicas^{148,149,150}, así como otros mesoporosos¹³², según el tipo de precursor utilizado así como la temperatura y la cantidad de agente activante utilizado.

5.3.2.1 Caracterización textural

Mediante isothermas de adsorción de Nitrógeno a -195,8°C se verificó la evolución de la porosidad presente en las muestras. Como en el caso del KOH, la forma de las isothermas es de tipo I, características de materiales microporosos, tal y como se evidencia en la Figura 5.17.

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

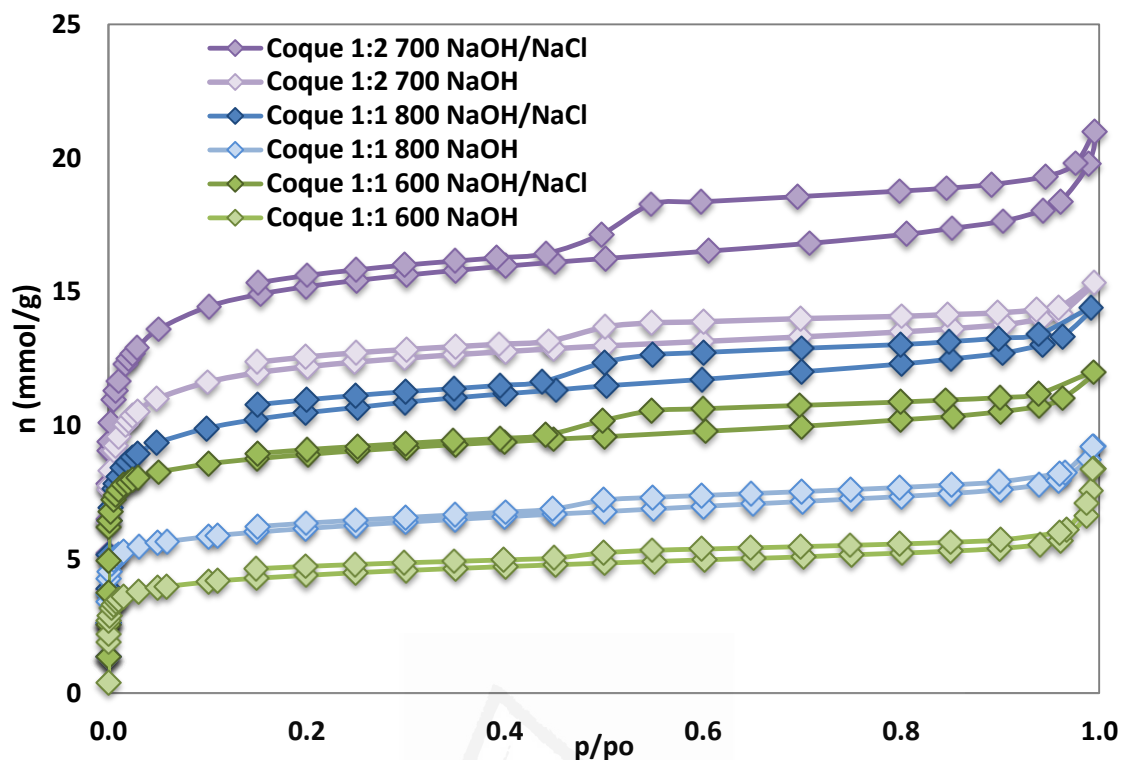


Figura 5.17. Isotermas de N_2 a $-195,8^\circ\text{C}$ de las muestras con NaOH y mezcla NaOH/NaCl.

Hay que destacar que la adsorción de nitrógeno observada es mucho menor que en el caso de la activación con KOH, de manera que las áreas superficiales aparentes encontradas y volúmenes de poros son mucho menores que si se utiliza KOH. En todas las activaciones se desarrolló más superficie específica una vez añadido el NaCl al sistema. De nuevo las mayores diferencias se dan a 600°C , al igual que en las activaciones mediante KOH, incluso cuando la relación de NaOH es menor, el área superficial aumenta un 108%, mientras que en las muestras a 700°C con el doble de activante sólo aumenta un 24%. En el caso de la activación a 800°C con relación 1:1 se tiene un aumento del 69%, por lo que es este caso parece especialmente efectivo cuando la activación es baja. Sin embargo, es cierto que en comparación con las activaciones con KOH, el desarrollo poroso obtenido es mucho menor, pues en las mismas condiciones de activación el KOH da como resultados materiales con mayores volúmenes de poros y superficies de BET.

Tabla 5.4. Superficie específica relativa BET de las muestras.

Muestra	BET (m²/g)	%Meso	V_T(cm³/g)	V₀(cm³/g)
Coque 1:1 600 NaOH	370	13	0.20	0.14
Coque 1:1 600 NaOH/NaCl	770	26	0.39	0.29
Coque 1:2 700 NaOH	1040	21	0.49	0.40
Coque 1:2 700 NaOH/NaCl	1290	44	0.64	0.49
Coque 1:1 800 NaOH	520	15	0.27	0.20
Coque 1:1 800 NaOH/NaCl	880	25	0.46	0.32

En cuanto a la presencia de mesoporos, puede observarse que la activación con mezclas NaOH/NaCl aumenta el volumen de poros no solo aumentando la microporosidad, sino también la mesoporosidad. Este hecho puede observarse claramente, no sólo en la Tabla 5.4 sino también en las isotermas de nitrógeno, puesto que los ciclos de histéresis se acentúan en las muestras con mezclas NaOH/NaCl con respecto a las que sólo se activan con NaOH. Hay que indicar que en el caso de la activación con KOH, la utilización de las mezclas KOH/KCl aumentaba la porosidad sin causar un ensanchamiento de esta.

El análisis aplicando la teoría del funcional de densidad (DFT), refleja también un aumento del desarrollo de la porosidad en todo el rango, tanto en los poros del tamaño de los microporos como de los mesoporos, tal y como se constata en la Figura 5.18. En él se aprecia que para todas las muestras se incrementa el volumen de poros del tamaño entre 7-8Å de forma sustancial. Además, aunque de menor magnitud, también se aprecia un aumento en el desarrollo de poros de mayor tamaño en las muestras una vez se adiciona NaCl al sistema.

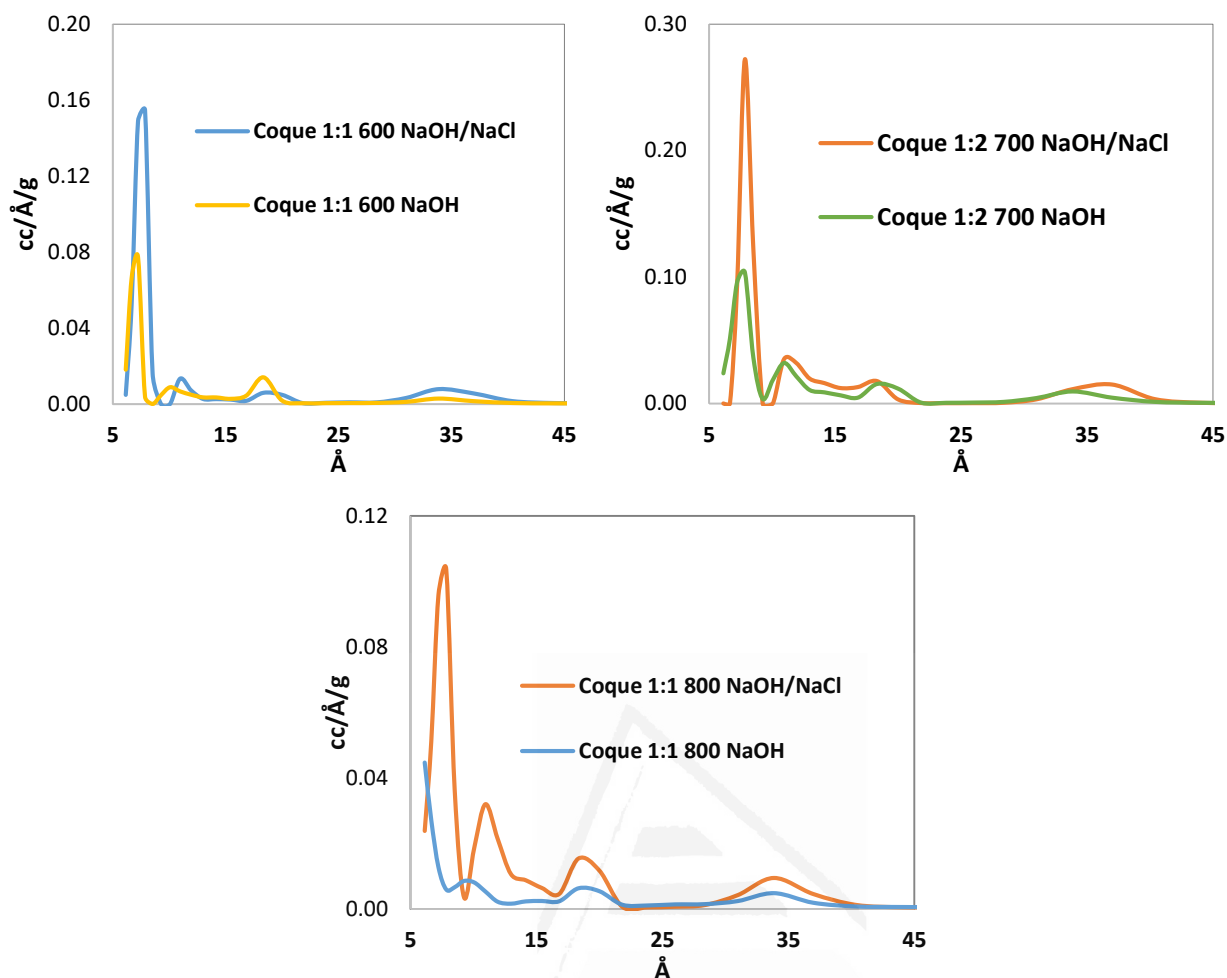


Figura 5.18 QSDFT De isothermas de nitrógeno a -186.5°C de las muestras sintetizadas mediante NaOH y mezcla NaOH/NaCl.

Por tanto, es importante destacar que a pesar de que las activaciones con NaOH no son las ideales para materiales grafitizables como los coques, puesto que no producen los máximos desarrollos porosos, la utilización de mezclas NaOH/NaCl suponen una sustancial mejora en la síntesis de dichos materiales usando NaOH como activante. Si bien es sabido que las activaciones con NaOH son menos efectivos para materiales gráfiticos, por lo tanto, se trata de una diferencia sustancial en el proceso que supone una mejora en la síntesis de dichos materiales

5.3.3. Activación mediante carbonato potásico

Las activaciones con KOH producen K_2CO_3 como subproducto de acuerdo a las reacciones 1-5,8. Este puede reacciones de acuerdo a las reacciones 6,7. La formación de este en el fundido puede hacer que se forme una fase sólida que

dificulte las reacciones y la transmisión de calor. El estudio del diagrama de fases KOH/K₂CO₃, Figura 5.18, puede dar información interesante sobre este sistema. Como se observa, el carbonato potásico funde a 901°C y la introducción de KOH reduce drásticamente el punto de fusión de la mezcla, obteniéndose un eutéctico a un porcentaje de 90 % molar de KOH. Eso hace que contenidos en carbonato potásico en la mezcla inferiores al 20% funden por debajo de los 500°C. Con el objetivo de determinar el papel que podía jugar el carbonato en la reacción, se realizaron activaciones con mezclas KOH/K₂CO₃, añadiendo distintas cantidades de carbonato, comparando los materiales obtenidos.

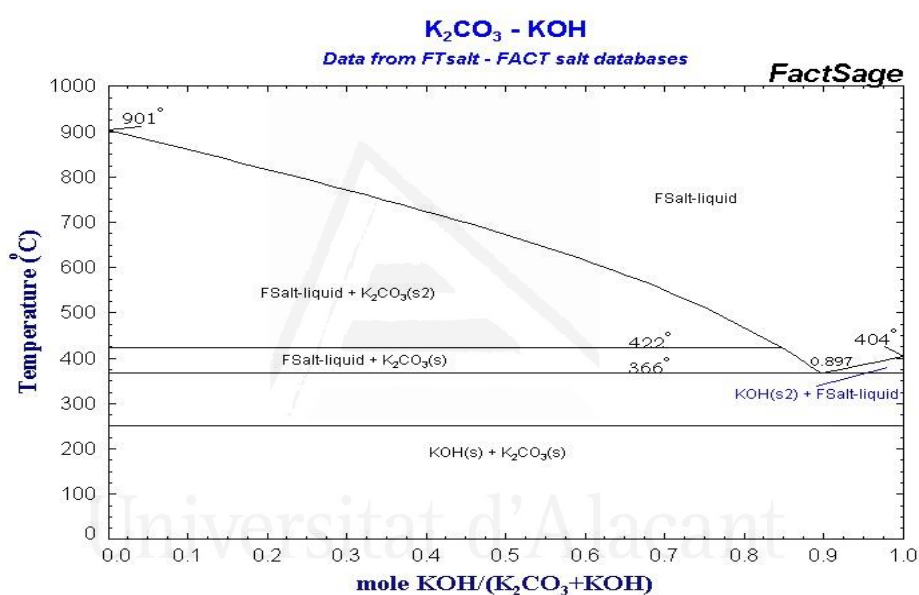


Figura. 5.19. Diagrama de fases: KOH/K₂CO₃.

El carbonato potásico es un activante débil. Añadiéndolo se consigue un desarrollo pequeño de la porosidad con respecto al que se da con el KOH u otros activantes, y precisa mayores temperaturas para que sea efectivo¹⁵¹. Su acción activante es probablemente debido a su poder para desecar la muestra, y a procesos a altas temperaturas, a partir de 700°C, donde se produce CO y CO₂ al reaccionar con los átomos de Carbono, tal como se ha estudiado en el trabajo de Lu C. et al.⁴⁰. Es a partir de 800°C, donde se consigue generar una porosidad apreciable. Así, pese a añadir cantidades apreciable de carbonato, a 600°C sólo se consiguen obtener pequeños volúmenes de poros y superficies de BET.

En este caso se llevaron a cabo activaciones mediante mezclas de KOH y carbonato potásico utilizando el mismo coque que en el caso de las activaciones anteriores. Para ello se añadió una proporción de C:KOH de 1:2 másica, así como un porcentaje de carbonato del 38 y el 14% en masa

Estos estudios están en concordancia con este mismo, pues se postula que la reacción de activación, donde el carbonato actúa produciendo CO, comienza a partir de unos 760°C, de forma que a temperaturas anteriores, el efecto es mucho menor.

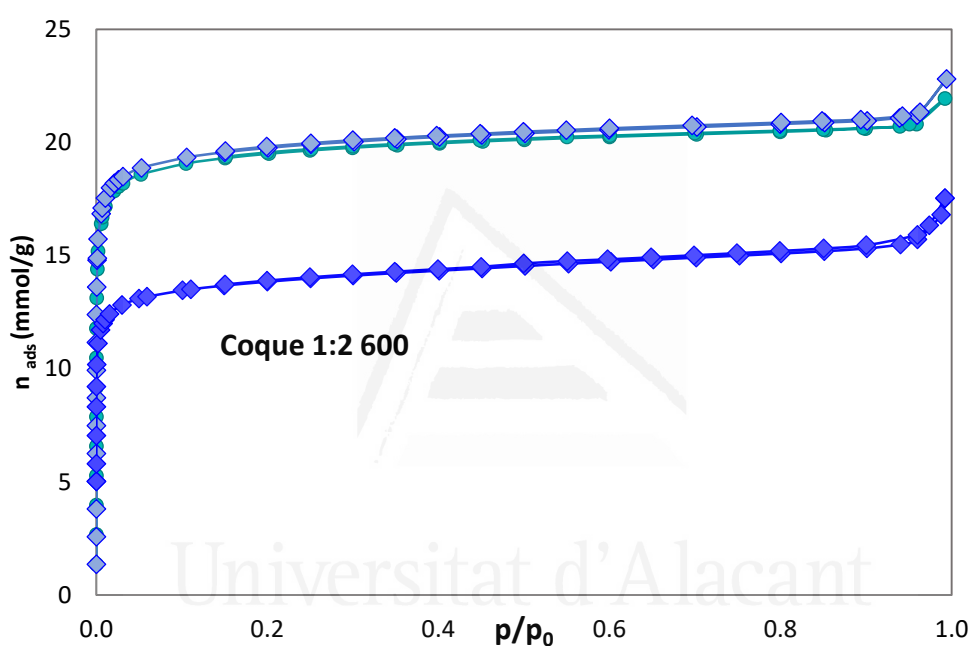


Figura 5.20. Isotermas de N_2 a $-195,8^\circ\text{C}$ de las muestras con La mezcla $\text{KOH}+\text{K}_2\text{CO}_3$ donde la isoterma con asteriscos se refiere a la activada con un 14% de K_2CO_3 y la muestra con círculos corresponde a la activada con un 38%. Siendo la muestra representada mediante rombos correspondiente a la activada sólo con KOH.

Se aprecia en las isotermas de la Fig 5.18, que las muestras son de marcado carácter microporoso en todos los casos, y al añadir el carbonato al sistema, las muestras pasan a adsorber más nitrógeno, pero mantienen intacta la forma de la isoterma correspondiente a la muestra a la que sólo se le añadió KOH.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de las muestras sintetizadas añadiendo K_2CO_3 .

Precursor	C:KOH _(mass)	K ₂ CO ₃ (%) _{masa}	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V ₀ ^{N₂} (cm ³ /g)
Coque1:2 600	1:2	0	600	1450	0.58	0.54
Coque 1:2 600	1:2	14	600	1770	0.74	0.69
Coque 1:2 600	1:2	28	600	1740	0.72	0.68

Como puede verse tanto en las isotermas de la Fig 5.18 como en la Tabla 5.5, la porosidad aumenta significativamente en las muestras con 14 % de carbonato potásico. Sin embargo, la adición de una mayor cantidad, 38%, no tiene ningún efecto aparente. Este resultado sugiere, por lo tanto que a 600°C el carbonato no está realmente actuando como un activante como tal, puesto que añadir más no tiene consecuencias en la porosidad, sino que está potenciando la acción del KOH, dado que el carbonato potásico es un activante débil a 600°C ⁴⁰. Las causas del aumento de porosidad son discutidas en mayor profundidad más adelante.

5.4. MECANISMOS DE LAS REACCIONES

5.4.1 Mecanismo propuesto para la activación mediante KOH

Los resultados alcanzados en el estudio de la activación de muestras con KOH se ha observado que la utilización de mezclas KOH/KCl permite mejorar los resultados de la activación. Esta mejora ocurre especialmente por debajo de los 700°C, añadiendo KCl con contenidos inferiores al 38%. Se ha observado mediante estudio por TPD que las diferencias principales ocurren con las reacciones que producen hidrógeno, observándose estas diferencias sobre todo a temperaturas entre los 600-700°C. Dado que el KCl como tal no es un activante "per se", pues las activaciones con KCl no producen porosidad, y la adición de elevadas cantidades no produce efecto, se piensa que su actuación puede estar relacionados con la

producción de potasio metálico, que puede intercalarse para abrir las láminas o a la potenciación de algunas reacciones, dado que su presencia puede modificar la solubilidad de algunos de compuestos participantes en la reacción.

La utilización de mezclas KOH/KCl ha producido un mayor rendimiento del proceso pese a obtenerse una ganancia de superficie específica, lo que indica que los efectos de la adición de KCl no sólo implican a las reacciones químicas que conllevan un consumo de átomos de carbono, sino también a los procesos físicos que tienen lugar en el carbón debido a la intercalación de potasio metálico entre las láminas del carbón. Dado que este fenómeno es difícil de cuantificar se intentará analizar los procesos químicos que han tenido lugar.

Las mayores diferencias en la reacción se han encontrado en la producción de hidrógeno, por tanto, se intentará explicar porque esto ha ocurrido así. Las reacciones (1-4) propuestas son las responsables de la evolución de hidrógeno. La reacción (1) es la más probable que esté ocurriendo dado que es la que presenta una estequiometría que mejor encaja con las cantidades obtenidas, y a su vez es la más favorable termodinámicamente. Sin embargo, el perfil de TPD para el H_2 presenta 2 picos muy diferenciados y algunos secundarios, lo que nos puede indicar algún tipo de inhibición de la reacción o una contribución de las otras reacciones. Además, a 630°C se detecta una producción de CO, posiblemente asociada a la reacción (5) y eventualmente hasta su fin a 900°C, a las reacciones (7 y 8), pues sólo con la reacción (5) no es suficiente para explicar toda la producción de CO.

Con el fin de explicar todos estos hechos, una posible conclusión lógica consiste en considerar los equilibrios de precipitación de las distintas especies, tales como K_2O o K_2CO_3 , lo cual restringiría el contacto del KOH con el carbón. Las especies involucradas son por lo tanto el K metálico, K_2O , K_2CO_3 y el mismo KOH. Dado que el K_2O posee un elevado punto de fusión y baja reactividad, es necesario centrarse en los el óxido y el carbonato de potasio. De acuerdo con el diagrama de fases del KOH/ K_2CO_3 , Figura 5.18, y partiendo de que la reacción (1) comienza a unos 200°C, se puede apreciar como al disminuir la concentración de KOH mientras la temperatura aumenta, el sistema pasa por fases donde encontramos que tanto el carbonato como el KOH están en fase sólida. Si la relación KOH/ K_2CO_3 formado

es elevada permanecerá el carbonato en estado fundido a temperaturas por encima de la temperatura del eutéctico, 366°C, de manera que si la cantidad de carbonato formada es elevada este precipitaría dificultando la reacción. La presencia del KCl puede facilitar que el carbonato este fundido incluso con concentraciones elevadas, ya que el sistema K_2CO_3/KCl presenta un eutéctico sobre 615°C ¹⁵².

En cuanto a la mejoría tras la adición de carbonato, es difícil encontrar una explicación para el fenómeno. Considerando la cantidad de carbonato, cabría esperar que de acuerdo al principio de Le Chatêlier, al encontrarse un producto (carbonato) presente en el medio de reacción, dicha reacción estará menos favorecida. Siendo esto así, a temperaturas bajas la reacción (1) estaría menos favorecida, para producir produciría menos carbonato, y nos moveríamos en el diagrama de forma más vertical, lo cual podría causar una llegada a la zona de fase líquida a menores temperaturas. Las activaciones con K_2CO_3 a temperaturas inferiores a los 800°C no son muy efectivas dado que el K_2CO_3 permanece en fase sólida. Sin embargo, la mezcla KOH/K_2CO_3 permite que el K_2CO_3 esté fundido a temperaturas por debajo de los 800°C y entonces si empieza a tener un papel relevante. La introducción de cantidades de K_2CO_3 muy superiores al eutéctico K_2CO_3/KOH dificultaría la actuación del primero debido a que se incrementaría el punto de fusión. A 600°C, la reacción de producción de hidrógeno se reanuda más fuertemente, hecho causado muy probablemente por el inicio de la reacción (3) y el principio de Le Châtelier, pues se consume en un inicio óxido potásico, y después en la reacción (4) el carbonato.

El papel del KCl en todo el mecanismo podría consistir en favorecer la reacción a los 600°C, donde se observa en la representación de los diagramas de fases para mezclas KOH/K_2CO_3 que hay mayor diferencia, y a su vez son las muestras activadas a 600°C las que mayor diferencia en el área superficial presentan con respecto a las que no se les añadió KCl. La razón puede deducirse del diagrama de fases para mezcla KCl/K_2CO_3 , ya que en ellos se aprecia que a unos 630°C, la mezcla de dichas sales es capaz de fundir a cualquier concentración de las mismas, y justo es ése punto aquel en el que se dan las mayores diferencias.

También favorecerá la solubilidad del KOH en el medio, puesto que como se aprecia en el diagrama de fases, a partir de 400°C, la mezcla de dichas sales se encuentra en estado líquido, por ello se explica el aumento del área también en las activaciones a 500°C.

A su vez el óxido de Potasio también debe actuar como un inhibidor, ya que a las temperaturas de reacción se encontrará en estado sólido, la diferencia con respecto al carbonato radica en que es imposible eliminar dicho óxido mediante la adición del KCl, y que a 600°C comienza a reaccionar, de forma que se consume y con ello la reacción de activación no resulta demasiado desfavorecida. De igual forma se comportará el Potasio metálico, pero puesto que comienza a producirse a unos 570°C y evaporarse a 760, el efecto sobre el proceso será menor. También se explica mediante la aplicación de dicho diagrama, el hecho de que la muestra con 25% de KCl poseyera un menor desarrollo de la porosidad que la muestra con un 20%, pues una menor cantidad de KCl sitúa el sistema más a la derecha del diagrama de fases, de forma que al reaccionar el KOH disminuyendo su concentración, es más probable que la muestra pase por menos fases donde el KOH se encuentra en estado sólido.

El hecho de que en el experimento llevado a cabo las muestras de PU a 800°C no tuvieran diferencias al añadir el KCl en su estructura final, puede estar debido probablemente a que, ya que es el Carbonato el limitante, si se da la reacción durante el tiempo suficiente, éste reaccionará por completo, dejando el camino libre al KOH para reaccionar, de forma que la adición de KCl resulta ineficaz, mientras que en el experimento de TPR se mantenían rampas de calentamiento y no se mantuvo la temperatura final fija durante más tiempo, por lo que el rendimiento y tanto del KOH como del Carbonato formado no es el máximo.

Todo lo dicho anteriormente concuerda con los rendimientos obtenidos. Si se encuentra carbonato sólido en el medio, el KOH tendrá acceso a menos átomos de carbono, de forma que estará más concentrado en ciertos puntos, lo cual puede ser el causante del menor rendimiento obtenido ya que los posibles poros formados se unirían haciendo poros más grandes, hasta que eventualmente se formaran macroporos, en los cuales la adsorción de gases es mucho menor.

5.4.2 Mecanismo propuesto para la activación mediante NaOH

De la misma forma que para el caso del NaOH, se pueden proponer un esquema acerca de las reacciones que tienen lugar durante la activación, pues no son del todo sabidas las reacciones que tienen lugar. Sin embargo, lo que sí es posible confirmar, es que a 600°C se da una mejoría en la activación, siguiendo el mismo razonamiento que para el caso del KOH, es de hecho a esa misma temperatura, cuando es posible la formación de una mezcla de NaCl/Na₂CO₃, como se aprecia en el diagrama de fases, ambas sales estando fundidas, si de nuevo es la precipitación del carbonato la especie que inhibe el proceso pues imposibilita el contacto del NaOH con las partículas de carbón, la fusión de dicha sal a esa temperatura, podría causar un mayor rendimiento en la activación. Esto es plausible ya que mediante el diagrama de fases se aprecia que al aumentar la concentración de carbonato, es posible que el mismo precipite.

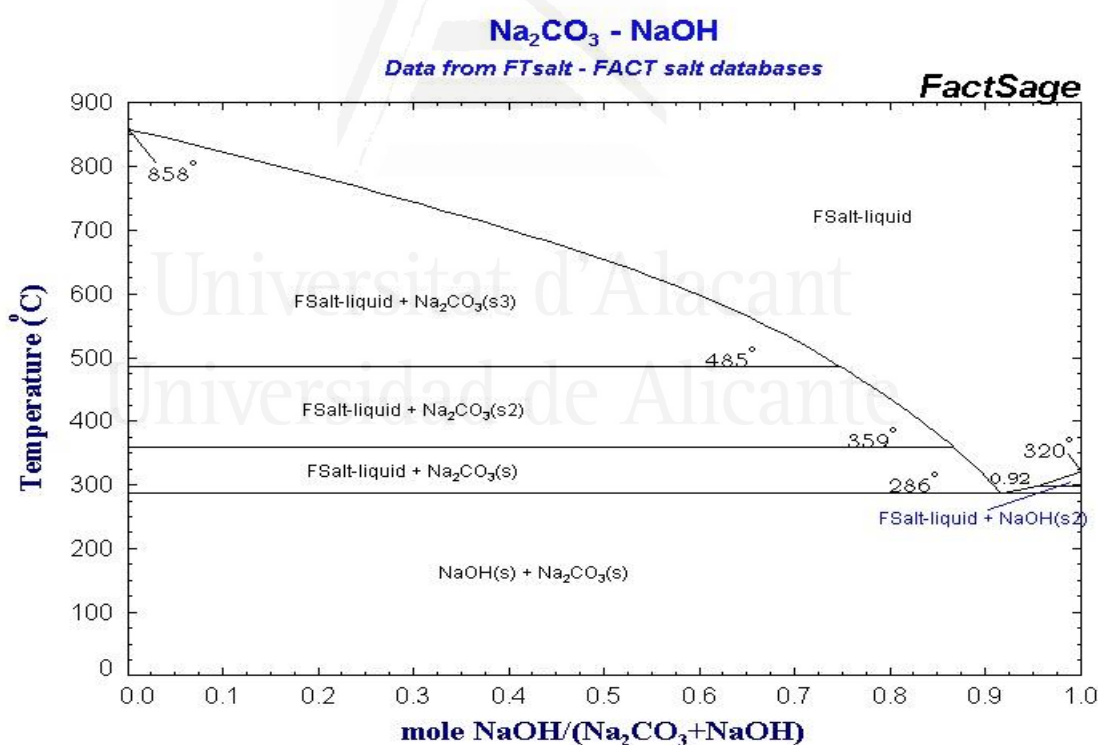
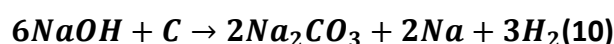


Figura. 5.21 Diagrama de fases: NaOH/Na₂CO₃.

En cuanto a las reacciones involucradas, al no disponer de un experimento de TPR, es difícil asignar unas reacciones con gran seguridad, si bien se pueden hacer hipótesis muy certeras basándonos en cálculos termodinámicos de la energía libre de Gibbs. Ya se han hecho trabajos donde se asume la reacción (10) como la

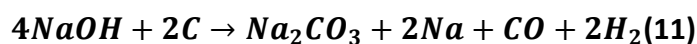
más favorable ³³, si bien en el mismo trabajo encontraban como producto de la reacción el CO, el cual no está incluido en dicha reacción, que tampoco puede proceder de la descomposición del carbonato, puesto que dicha descomposición se produce a temperaturas más elevadas, y no incluye la formación de CO si no de CO₂.

Dicha cantidad no puede ser a su vez producida por el carbón, pues no contiene tantos grupos oxigenados como para descomponer semejantes cantidades ^{153,154}, dados los cálculos termodinámicos, dicha reacción resultaría espontánea a unos 520°C.



Puesto que en dicho experimento se producía más CO que CO₂, y además ambos a la misma temperatura, es posible que se trate de un artificio del equipo, pues como ya se explicó anteriormente ambas señales de los gases no es posible diferenciarlas con facilidad, pero teniendo en cuenta también que es el CO el gas producido en la activación con KOH, y todo lo dicho, lo más probable es que al igual que en el caso del KOH, no se produzca CO₂ alguno en la reacción.

Por todo lo mencionado anteriormente, se pueden formular varias hipótesis. Por un lado, la reacción 5 debe ser responsable de la producción inicial de hidrógeno, que tal y como se presenta en el trabajo de Lillo-Ródenas M. et al. ³³, comienza a unos 600°C dado que es espontánea a 520°C esto tiene sentido. Por otra parte, el segundo pico puede proceder de la reacción 11, la cual es espontánea a unos 800°C, que es precisamente la temperatura a la que se produce el segundo pico. A su vez, la producción de CO, que en dicho trabajo comienza a unos 800°C y alcanza su máximo a 900°C, debería corresponder al CO producido en la reacción 11, pues si la reacción es espontánea a 800°C, la producción de CO dado además el desfase en el calentamiento, sería lógico que alcanzara un máximo a unos 900°C.



Por otro lado, la adición de NaCl hace que a su vez el punto de fusión del NaOH descienda, de forma podría reaccionar antes tal y como se ve en la Figura 5.22. Sin embargo, puesto que la reacción no es favorable hasta unos 520°C, una temperatura mayor, este hecho no debería tener ningún efecto en la generación

de los poros en la muestra. Sin embargo, la adición de NaCl supone un incremento en el desarrollo de la porosidad, lo cual puede ser causado, de nuevo, por la formación de fases fundidas de mezcla $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaCl}$, pues como se aprecia en el diagrama de fases Figura 5.16 b, es posible formar un eutéctico a unos 600°C , de forma que la presencia del carbonato sólido no inhiba tanto la reacción.

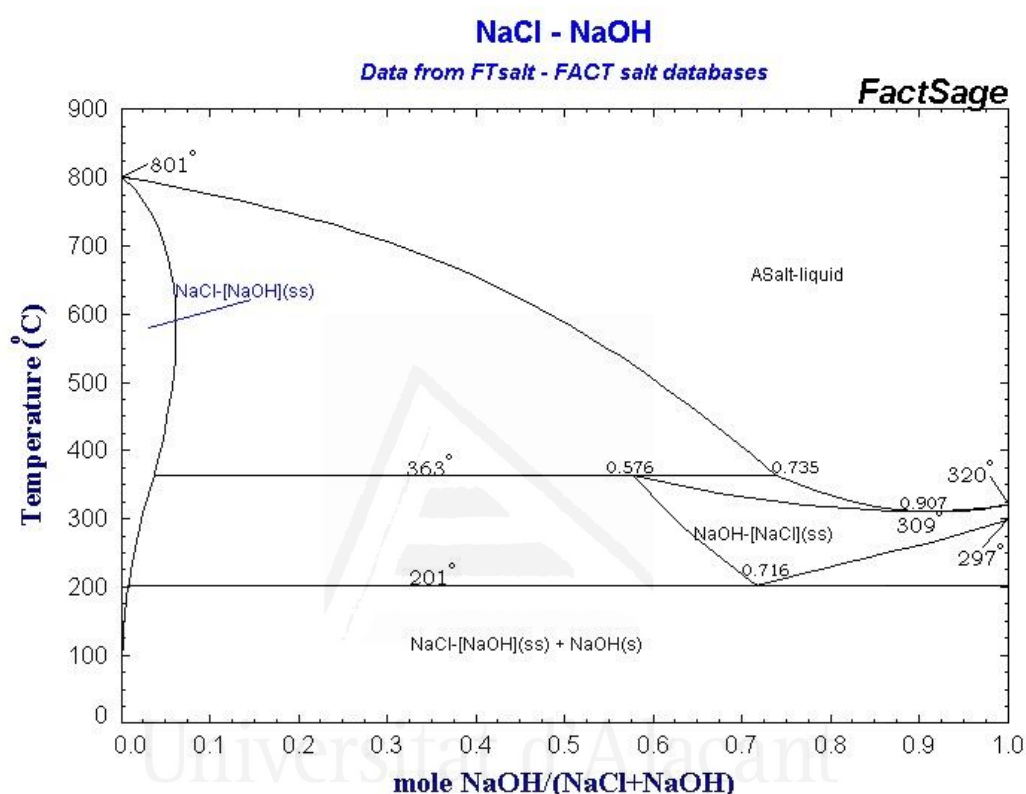


Figura. 5.22 Diagrama de fases: NaOH/NaCl.

De esta forma, dadas las ecuaciones involucradas, es posible explicar en gran medida el porqué de la menor activación del NaOH con respecto al KOH. Por un lado, las reacciones comienzan a mayores temperaturas, además, no hay reacción que involucre la descomposición del carbonato formado, el cual puede precipitar inhibiendo la reacción en gran medida.

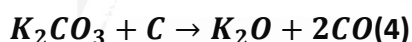
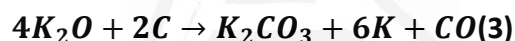
También es cierto, que es necesario llevar a cabo más experimentos para asegurar todas las hipótesis propuestas. Sería necesario llevar a cabo esta activación en otros materiales, así como realizar experimento de TPR para realizar un seguimiento de la evolución de los gases durante la reacción para poder

encontrar relaciones estequiométricas fiables entre los gases expulsados y la cantidad de activante y carbón añadidos.

5.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se han llevado a cabo experimentos que nos han permitido generar una serie de hipótesis para explicar los resultados. Dichas hipótesis deben ser confirmadas mediante más experimentación en posteriores trabajos, pero son las explicaciones más lógicas encontradas para explicar los resultados obtenidos.

En cuanto a las activaciones mediante KOH, se realizaron experimentos en 3 precursores muy distintos (polimérico, coque grafitizable y lignocelulósico), obteniéndose en todos unos resultados uniformes en cuanto a la caracterización textural de los productos obtenidos, de forma que se ha concluido que las reacciones más probables son las siguientes:

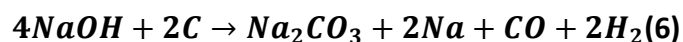
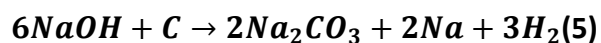


Y que a su vez el carbonato potásico formado actúa inhibiendo la reacción del KOH con el carbón, de forma que el papel del KCl en la activación es el de solubilizar dicho subproducto consiguiendo así mejorar tanto el rendimiento de la misma como el desarrollo de la porosidad.

Mediante la adición de dicha sal al sistema se consigue generar materiales más activados, especialmente a 600°C, con respecto a las activaciones sin la misma. A su vez el rendimiento del proceso es mayor, perdiéndose menos carbón pese a generarse más porosidad. Todo esto hace del método un proceso muy interesante para la síntesis industrial de carbones activos.

Para el sistema con sodio en vez de potasio, se obtienen conclusiones similares. Pese a haber sido realizadas con un único precursor (coque) y contar con menos experimentos, la caracterización textural de los materiales y los cálculos termodinámicos permiten realizar bastantes hipótesis.

En todas las activaciones, análogamente con el KOH, los materiales desarrollaban más porosidad y mejoraban el rendimiento al añadir NaCl al sistema, aunque en menor medida que con el KOH. De nuevo la causa parece ser la solubilidad del carbonato en este caso sódico en presencia del NaCl. Y las reacciones más plausibles son:



Pues los productos y las temperaturas de emisión de los mismos, coinciden con los detectados en otros trabajos ^{32,33}, y además resultan ser espontáneas en los rangos de temperatura adecuados para ser coherentes con los trabajos ya mencionados.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VI

ACTIVACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO MEDIANTE MÉTODOS FÍSICOS. APLICACIÓN COMO TAMICES MOLECULARES

6. ACTIVACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO MEDIANTE MÉTODOS FÍSICOS. APLICACIÓN COMO TAMICES MOLECULARES

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen los estudios que se han realizado sobre los procesos de activación mediante métodos físicos, vapor de agua y CO₂. Se ha estudiado el comportamiento de las espumas de PU en presencia de dichos activantes y la influencia de las condiciones de activación en la porosidad del material final. Además, se ha estudiado la posibilidad de usar un material que emulara a las espumas que han sufrido un proceso de degradación por el paso del tiempo, de forma que se pudieran usar en un futuro residuos reales de PU para obtener carbones activos.

Por último, los materiales más prometedores preparados fueron probados en experimentos de cinética de adsorción de gases, para poder predecir su posible uso como tamices moleculares capaces de llevar a cabo separaciones de mezclas de gases como CO₂/CH₄.

Los procesos de activación con CO₂ son ampliamente conocidos como un método para producir porosidad en muestras de carbón. Se ha estudiado con diversos materiales, la mayoría lignocelulósicos y poliméricos, diversos polímeros como PET, PVC, PAM^{130, 125}etc, así como precursores carbonosos procedentes de fuentes naturales, generalmente residuos alimenticios, cáscaras y huesos de multitud de frutos tales como: huesos de aceituna, melocotón, cáscara de coco y cáscaras de frutas tropicales o africanas^{26, 155}. Sin embargo, este activante apenas se ha usado para activar carbones procedentes de materiales grafitizables, debido al bajo grado de activación que produce y a que son necesarias temperaturas muy elevadas para lograr una reactividad suficientemente alta^{156,157}.

El bajo grado de activación en materiales grafitizables se debe a la poca reactividad del carbón con el CO₂, necesitando aplicar temperaturas de reacción incluso próximas a los 1000°C. Puesto que los materiales grafitizables presentan un

mayor grado de ordenamiento estructural, con estructuras parcialmente gráficas, en general éstas son menos propensas a reaccionar con CO_2 ⁶. El proceso de activación de este tipo de materiales fue bien estudiado por Molina-Sabio, M et al.²⁸, arrojando como conclusión que la activación mediante CO_2 favorecía la formación de microporos ¹⁵⁸. Sin embargo, los materiales lignocelulósicos, que poseen dominios gráficos muy pequeños, al tratarse de carbones más desordenados y con mayor proporción de cadenas alifáticas distribuidas en todas las direcciones, son más propensos a reaccionar con dicho gas. De hecho, es posible sintetizar carbones activos mesoporosos partiendo de materiales lignocelulósicos ¹⁵⁹.

El gran aliciente de llevar a cabo activaciones con este gas es, sobre todo, el del punto de vista ecológico del proceso, pues se utilizan residuos industriales, que son activados de forma que no producen residuos ni subproductos líquidos o sólidos de difícil reciclado. Se pretende mediante este tipo de activaciones, obtener materiales capaces de ser usados como tamices moleculares para separar mezclas de gases, en este caso tamices para separar CO_2 de metano.

La activación con vapor de agua es similar a la activación con CO_2 , en cuanto al mecanismo de acción ^{93, 129}, si bien el vapor de agua es más reactivo que el CO_2 y por ello hay que tener más cuidado a la hora de activar para no hacer desaparecer la muestra. El mecanismo de acción ya fue descrito en el trabajo de Long et.al. ¹⁶⁰, donde se explica que la reacción de activación da como resultado la formación de monóxido de carbono e hidrógeno. Los poros se producen debido a los átomos de carbono que reaccionan para formar el CO , y una vez que van quedando más átomos de carbono expuestos superficialmente el vapor continúa reaccionando con ellos formando cada vez poros más grandes.

Este proceso presenta un gran interés debido a la fácil accesibilidad del agua y a lo relativamente limpio que resulta, pues es un activante que presenta menos problemas de contaminación que otros, aunque sigue teniendo pegas en cuanto a la seguridad, por trabajar con gases a altas temperaturas capaces de condensar.

Se han sintetizado y estudiado muchos materiales activados mediante esta técnica ^{29, 161}, procedentes de diversos materiales orgánicos ^{162,163}, así como

materiales más grafiticos ^{164,165} pese a la baja reactividad con dicho gas, que impide la formación de materiales muy activados, de forma similar al proceso con CO₂ . Gran cantidad de carbones activados producidos industrialmente son fabricados mediante esta síntesis. Dadas las ventajas citadas anteriormente y el bajo coste de este tipo de activación, las grandes empresas interesadas en la producción de cantidades de carbón activo importantes, muchas veces optan por este método, ya que el agua es muy barata y de fácil obtención. Las activaciones químicas precisan de grandes cantidades de sales o metales que además de ser corrosivas a altas temperaturas, acarrear un mayor coste y una producción de residuos tóxicos. Por ello encontrar materiales susceptibles a ser producidos mediante esta activación resulta de gran interés.

Por tanto, en este capítulo se pretende preparar materiales con propiedades de tamices moleculares mediante la activación física de espumas de poliuretano. Para ello es necesario adquirir conocimiento de los procesos de activación física que ocurren en la activación de las espumas de PU, de forma que se obtenga una relación entre las condiciones de activación y la porosidad producida. A su vez, con la intención de estudiar una posible aplicación real de los residuos de espumas de PU, se realizó una oxidación forzada de la espuma para simular el estudio de la activación en dicho material, de forma que se confirmara su posible uso en condiciones más realistas. Por ello, se fijó como objetivo el estudio de la aplicación de dichos materiales como tamices moleculares para la separación de mezclas de gases compuestos por CH₄ y CO₂.

6.2. Experimental

6.2.1. Preparación de carbones activos a partir de espumas de PU comerciales

Siguiendo el procedimiento experimental detallado en el capítulo 2 se utilizaron precursores carbonizados a 400°C, en el caso de la activación con CO₂, y 400 o 500°C al activar con vapor de agua, aplicando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de nitrógeno de 80mL/min. Los precursores carbonizados se activaron en el caso del vapor de agua aplicando 1 gota de agua cada 2 minutos al sistema, en ausencia de flujo de gas, introduciendo las gotas una vez alcanzada la temperatura de activación en el tubo, la cual abarcó un rango entre los 700-850°C,

durante períodos de tiempo que oscilaron entre 30min y 12h. En el caso de la activación con CO₂ se realizaron con un flujo de 80mL/min de dicho gas, aplicando velocidades de calentamiento de 10°C/min a temperatura entre 800-900°C, durante períodos de entre 6-12h.

Debido a que el horno horizontal precisa de conducciones más estrechas para evacuar el gas, son frecuentes los problemas de aumento de presión en el caso de la activación mediante vapor de agua, haciendo que en ocasiones los tapones de los tubos salgan despedidos. Este fenómeno ocurre debido a que el agua condensa en las conducciones y causa impedimentos en la salida del gas, o que el flujo de agua ha sido en ocasiones excesivo, pues a 800°C el volumen del agua al vaporizarse, si la presión fuera la misma, aumentaría unas 5000 veces. Para evitar el problema de la sobrepresión se utilizó un caudal que no causó este efecto, de 1 gota cada 2 minutos. En cuanto al problema de la condensación, se solventó recubriendo con lana de vidrio las zonas de los tubos en contacto con el aire, para disminuir la disipación del calor, aumentando así la temperatura y disminuyendo la condensación en los extremos del tubo. De esta forma no se produjeron problemas como los mencionados anteriormente.

La nomenclatura utilizada con las muestras ha sido la siguiente: se denominaron como PU (T_{carbonización} en °C)-(Activante, W en caso de vapor de agua, o CO₂)-(T_{activación} en °C)-(Tiempo_{ac} en horas).

6.2.1. Preparación de carbones activos a partir de espuma degradada

Para simular un envejecimiento natural, las espumas de PU fueron sometidas a un tratamiento en estufa al aire a 70°C durante 4 meses. De esta forma, el color cambió de un color blanquecino/amarillo a un anaranjado/rojizo, típico del que se puede observar en la carrocería de los coches y los edificios en demolición.

Las espumas degradadas se carbonizaron siguiendo el mismo procedimiento que sus homólogas sin degradar. El material molturado fue previamente carbonizado a 400°C, 80mL/min de flujo y 10°C/min de rampa de calentamiento. Las activaciones con CO₂ y vapor de agua se realizaron en las mismas condiciones

que las espumas sin degradar. Así, la activación mediante CO₂ se realizó a 800°C durante 6h, mientras que la activación con vapor de agua se llevó a cabo a 700°C durante 1h. En cuanto a la nomenclatura de las muestras, puesto que se han mantenido en atmósfera oxidante durante bastante tiempo se denominaron como PUox (T_{carbonización} en °C)-(Activante, W en caso de vapor de agua, o CO₂)-(T_{activación} en °C)-(Tiempo_{activación} en horas).

6.3 Resultados Y Discusión

6.3.1. Activación de las espumas de poliuretano comerciales con CO₂

Pese a que el PU, es un material derivado del petróleo, debe ser considerado como un precursor no grafitizable, pues son necesarias condiciones de temperatura y presión muy extremas para lograr que grafitice. De esta forma, una posible activación con CO₂ es, a priori, plausible. De hecho, ha resultado ser un material con alta reactividad con el CO₂, haciendo que su activación haya sido un proceso complejo, ya que, al reaccionar fácilmente con él, las partículas de carbón sufrían degradación en su superficie, que al ser tan intensa no se traducía en la formación de nanoporosidad, sino en una pérdida de material, erosionando la superficie, tal y como se aprecia en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Caracterización textural de los materiales preparados mediante activación con CO₂, carbonizados previamente a 400°C.

Precursor	t(h)	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{N2} (cm ³ /g)	V _{CO2} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	n _{CO2} (mmol/g) 0°C, 1bar	Rendimiento (%)
PU	6	800	"0"	"0"	"0"	0.14	0	1.5	31
PU	12	800	"0"	"0"	"0"	0.27	0	2.6	26
PU	6	850	270	0.11	0.11	0.21	0	2.0	15
PU	6	900	300	0.15	0.14	0.29	0.01	2.9	12
PU	7	950	1330	0.64	0.51	0.25	0.13	3.4	8

Puede apreciarse que el rendimiento del proceso decrece significativamente al aumentar la temperatura de activación. Además, hay que resaltar que el incremento de 50°C en la temperatura de activación tiene repercusiones grandes en la porosidad, pues comparando las muestras, aumentar de 800 a 850°C la temperatura de activación, pese a activar durante la mitad de tiempo, tiene como resultado una disminución del rendimiento significativa y un aumento del área

superficial. En el caso de elevar la temperatura de activación de 900 a 950°C se consiguen una ganancia en alrededor de 1000m²/g en la superficie de BET, pero con una consecuente disminución del rendimiento. Por esta razón no era tampoco posible la formación de materiales más mesoporosos, pues si se aumentaba demasiado la temperatura o el tiempo de activación, los poros colapsaban y el material reaccionaba por completo, obteniendo rendimientos cercanos a cero.

Se puede observar en la Tabla 6.1 y la Figura 6.1, que la formación de microporos está muy favorecida. Las muestras poseen unos volúmenes de microporos accesibles para el CO₂ mayores que los del nitrógeno, lo cual ya evidencia la estrechez de los poros generados, especialmente en las muestras activadas a 800°C.

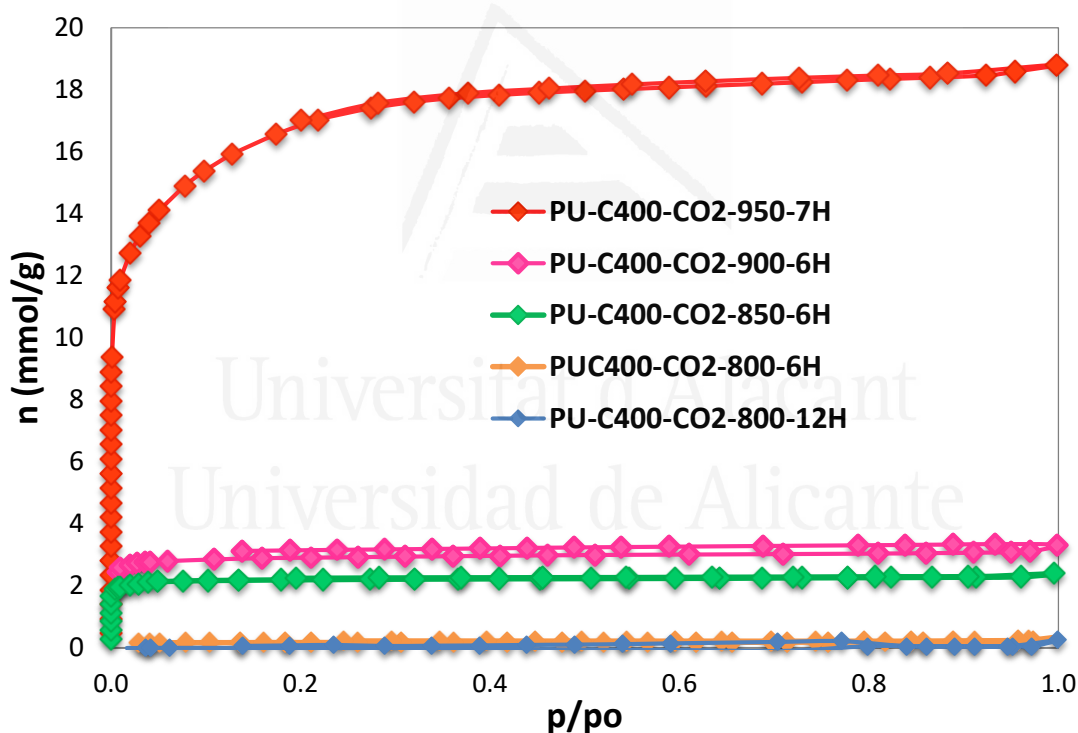


Figura 6.1. Isotermas de nitrógeno a -195.8°C de los materiales sintetizados mediante activación con CO₂.

Todas las isotermas son de Tipo I de acuerdo a la clasificación de la IUPA, típicas de materiales microporosos. La forma de las isotermas es indicativa del pequeño tamaño de los poros, puesto que en dos de ellas no se adsorbe nitrógeno, y en la muestra activada a 900°C, se aprecian problemas difusionales, puesto que la desorción de la isoterma se da mediante un camino diferente, el cual no es

causado por una histéresis, pues no llega a cerrar ni pasada la presión relativa de 0.2. En esta muestra parece que era necesario un mayor tiempo de equilibrio para el análisis, dado que el nitrógeno puede presentar problemas difusionales.

Se acepta generalmente que el mecanismo de formación de la porosidad, consiste en la formación de dichos poros al reaccionar el gas con átomos de carbono, tras la expulsión en forma de diversos gases de los heteroátomos como el hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, etc ¹⁶⁶, y una vez que se produce dicho proceso, la ordenación de los dominios carbonosos deja como resultado esos huecos o porosidad. Por otra parte, un aumento de la temperatura, el tiempo o el caudal de gas, se traduciría en un ensanchamiento de los poros formados ²⁹.

De esta manera, no se ha podido preparar muestras con mesoporosidad o con elevadas áreas superficiales. Sin embargo, estas muestras parecen adecuadas para su utilización como tamices moleculares, debido al buen desempeño del CO₂ creando poros estrechos en la activación. Al contrario que en las activaciones químicas, en éstas, el caudal de gas utilizado sí que desempeña un papel fundamental, ya que se trata del agente activante, y por lo tanto la muestra estará sometida a mayor o menor activación en función de este caudal. Tras varias pruebas se fijó el caudal de 80mL/min, puesto que aumentando el caudal a 100mL, tras 6h de activación a 800°C el rendimiento de las muestras era demasiado bajo como para obtener una cantidad significativa para realizar los experimentos. A su vez, se llevaron a cabo experimentos utilizando mayores tiempos de activación, obteniendo como resultado que si se utilizaban temperaturas de 900°C o superiores, el realizar experimentos de 12h de activación de activación llevaba a rendimientos casi nulos en el proceso, debido la elevada reactividad.

Como puede observarse en las isotermas de la Figura 6.1 y la Tabla 6.1, al aumentar la temperatura de activación, se consiguieron mayores valores de adsorción de nitrógeno y superficie BET. Se da el caso de muestras que no adsorben nada de nitrógeno, lo cual las hace buenas candidatas para ser tamices moleculares. Este resultado indica que el metano no va a ser capaz de ser adsorbido en la muestra, ya que el metano a 25°C tiene un diámetro cinético ligeramente mayor que el nitrógeno a -195.8°C, 3.8Å frente a 3.6 Å y no presenta fuertes interacciones

con el carbón, por lo tanto, que no adsorban nitrógeno es un indicativo de buen uso como tamiz, pero una muestra podría adsorber nitrógeno y aun así ser un buen tamiz de metano. El que las muestras adsorban muy poco nitrógeno a -195.8°C , es un indicador de que podrían ser buenas separando mezclas de CO_2/N_2 a 25°C , pues la muestra probablemente no va a adsorber nitrógeno, ya que al aumentar la temperatura se aumenta la energía cinética de las moléculas, haciendo que las interacciones menos intensas no sean suficiente para que se lleve a cabo la adsorción en dichos poros.

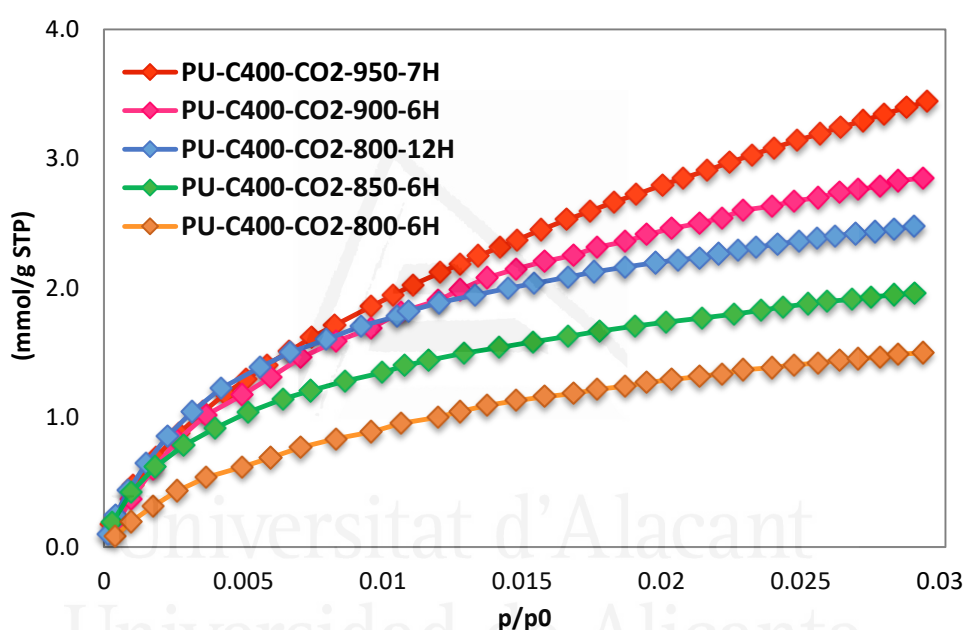


Figura 6.2. Isotermas de CO_2 a 0°C de los materiales sintetizados mediante activación con CO_2 .

Las isotermas de CO_2 a 0°C , Figura 6.2, también indican que, como es lógico, a mayor temperatura de activación, y durante más tiempo, se puede producir materiales con mayor porosidad y, por tanto, con mayores capacidades de adsorción de CO_2 .

En este caso, la forma de las isotermas es casi la misma para todos los materiales, excepto para la síntesis realizada a 950°C , donde la curva es menos cerrada, lo cual evidencia la existencia de poros más anchos o mesoporos. Este hecho se evidencia en la misma Tabla 6.1, pues en todos los materiales el volumen

de microporos estrechos es mayor al de los microporos obtenidos mediante Nitrógeno, salvo en la muestra en cuestión, en la cual a su vez el volumen de mesoporos es bastante apreciable y constituyen un 20% de los poros de la muestra.

6.3.2. Activación de las espumas de poliuretano comerciales mediante vapor de H₂O

Partiendo de precursores grafitizables, se asume que la formación de microporos está favorecida al utilizar vapor de agua como activante ²⁸. Sin embargo, el PU es un material cuyas características no son similares a las de un material grafitizable. En la literatura se encuentran un menor número de estudios donde se haya realizado estudios de la activación de materiales poliméricos mediante vapor de agua ^{27,22}. En dichos trabajos se consigue preparar materiales con un amplio rango de porosidades, que van desde los microporos hasta los mesoporos, variando las condiciones de la activación.

Pese a que, en principio, al ser el vapor de agua un gas más reactivo, y además poseer mayor difusividad, se esperaría que se desarrollara mayor porosidad con este activante que con el CO₂. Sin embargo, algunos investigadores ya han constatado que el vapor de agua puede reaccionar tanto con los carbones que la activación que no genere porosidad ²⁹, de forma similar a como ocurría con el CO₂, reduciendo mucho el rendimiento de la activación y erosionando los posibles poros creados.

Tabla 6.2. Características texturales de los materiales preparados mediante activación con vapor H₂O.

Muestra	t(H)	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{N2} (cm ³ /g)	V _{CO2} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	n _{co2} (mmol/g) 0°C,1bar	Rendimiento (%)
PUC400	0.5	600	70	0.02	0.03	0.14	0	2.1	89
PUC400	1	600	110	0.06	0.04	0.15	0.02	2.3	85
PUC400	0.5	700	500	0.22	0.19	0.06	0.03	1.3	61
PUC500	10	825	910	0.39	0.36	0.26	0.03	3.4	48
PUC500	6	850	900	0.67	0.35	0.24	0.32	2.8	27
PUC500	12	850	350	0.41	0.12	0.06	0.29	0.7	10

La Tabla 6.2 presenta las características texturales, así como el rendimiento del proceso, de los carbones activados preparados mediante activación de PU con vapor de agua. En primer lugar, destacar que el rendimiento de la activación es muy dependiente de la temperatura de la activación, así como de la temperatura de carbonización del material. Se aprecia que, al aumentar la temperatura de activación de 600 a 700°C, en el caso de los materiales carbonizados a 400°C, el rendimiento desciende drásticamente, así como el desarrollo de porosidad. El área superficial pasa a aumentar unos 400m²/g, creándose además poros más anchos pues el volumen de microporos del CO₂ desciende, el volumen total aumenta, y la cantidad de CO₂ que adsorbe es menor, pese a haber desarrollado más área superficial. Es por ello que también se utilizaron muestras carbonizadas a 500°C, donde la reactividad debería ser menor, dado el mayor grado de orden que se obtiene al aumentar la temperatura, lo cual quedó patente con los rendimientos de carbonización, que fueron 26 y 24% para los precursores carbonizados a 400 y 500°C, respectivamente. Dichas activaciones a 500°C fueron realizadas con la intención de desarrollar una mayor porosidad, pero obteniendo rendimientos aceptables.

En los datos presentados en la Tabla 6.2, así como las isotermas de Figura 6.3., puede apreciarse que las muestras activadas a 500°C presentan una menor reactividad con el vapor de agua, pues se aprecia que la muestra activada a 825°C durante 6 h presenta una microporosidad similar a la activada a 700°C durante 30 min, pese a poseer la primera una superficie de BET 400m²/g superior. Con los materiales carbonizados a 500°C se obtuvieron carbones con áreas superficiales aparentes de hasta unos 900m²/g como se observa en la Tabla 6.2. Si la reactividad de los materiales de partida fuera la misma, el rendimiento debería haber decaído en mucha mayor medida.

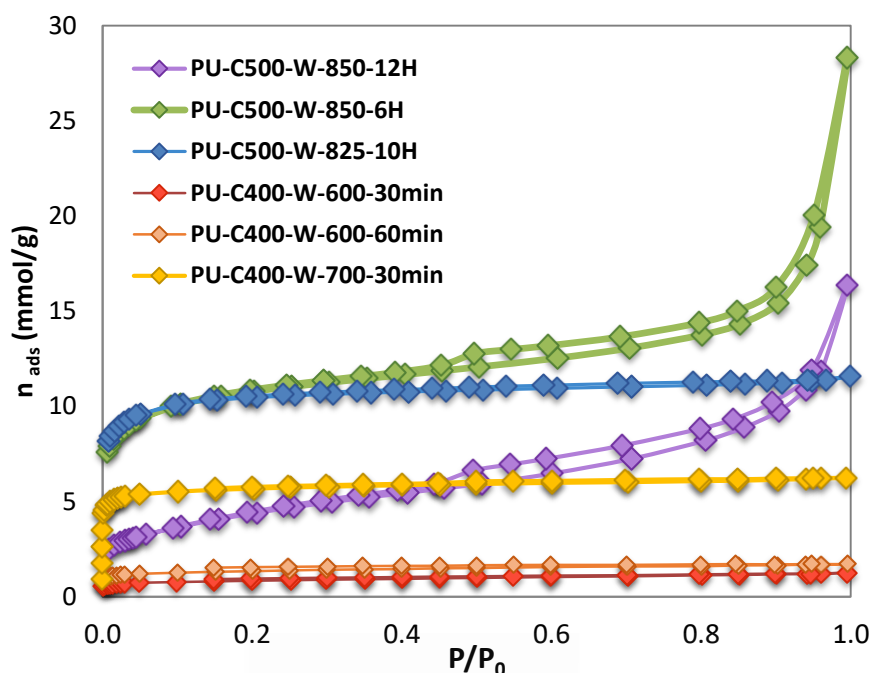


Figura 6.3. Isothermas de nitrógeno a -195.8°C de los materiales preparados mediante activación con vapor de H_2O .

Con los materiales carbonizados a 500°C se obtuvieron carbones con áreas superficiales aparentes de hasta unos $900\text{m}^2/\text{g}$, como se observa en la Tabla 6.2, con un grado de porosidad variable, muy dependiente de la temperatura de activación. Así, hasta 825°C se obtienen muestras microporosas, pero a 850°C presentan un mayor porcentaje de poros más anchos, llegando a alcanzar incluso un 70% de mesoporos, pues presentan una isoterma que muestra una adsorción con bastante inclinación a presiones elevadas y una notable histéresis.

También se aprecia que la porosidad en las muestras activadas a 600°C es muy estrecha, dado que hay una histéresis causada por el alto tiempo de equilibrio necesario para realizar la isoterma, de forma que al nitrógeno le cuesta mucho penetrar en los poros de la muestra. Esto puede estar también causado porque la muestra posea una porosidad muy tortuosa, donde la difusión esté impedida por el desorden de la porosidad. Esto está en consonancia con las isothermas de adsorción de CO_2 , puesto que las isothermas también muestra una forma típica de carbones con mucha interacción con el CO_2 , como se aprecia en la Figura 6.4. Además, el

volumen de poros accesibles para el CO₂ es considerablemente mayor que para el nitrógeno.

Por otro lado, la muestra activada a 700°C presenta mayor proporción de microporos, como se ve en la Tabla 6.2., y a su vez adsorbe mucho menos CO₂, pese a tener bastante más área superficial. Por lo tanto, se deduce que al elevar la temperatura se obtiene un mayor desarrollo de la microporosidad, pero no de la microporosidad más estrecha.

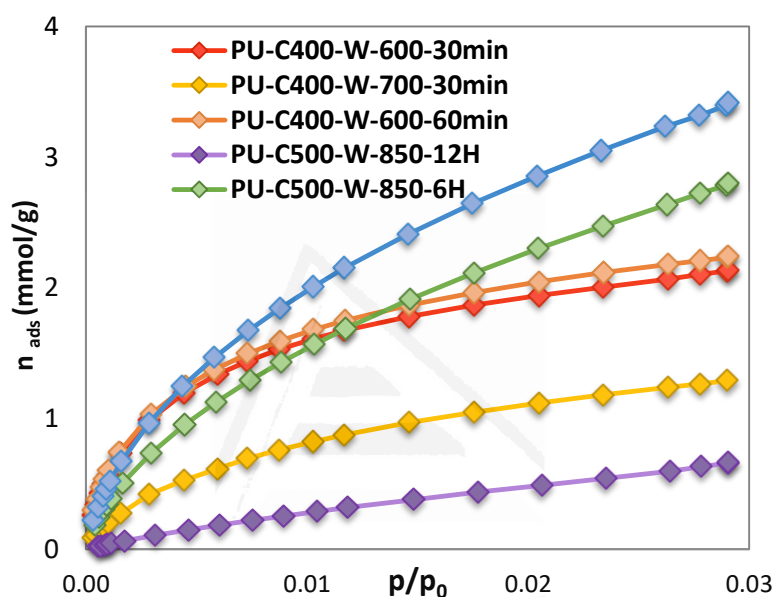


Figura 6.4. Isotermas de CO₂ a 0°C de los materiales preparados mediante activación con CO₂.

Como se observa en las isotermas de CO₂ a 0°C, las muestras activadas a 850°C no adsorben demasiado CO₂, y dada la forma de las mismas, con un codo bastante ancho, es debido a que poseen poca área superficial y mesoporos anchos, tal y como se discutió anteriormente. Por otro lado, la muestra activada a 825°C presenta los valores más altos de adsorción, lo cual es lógico ya que presenta la mayor área superficial y a su vez posee casi exclusivamente microporos.

Como era de esperar, aumentar la temperatura de activación, o el tiempo de la misma, tiene como repercusión un aumento en la cantidad de nitrógeno adsorbida y por tanto en el área específica BET. Los datos de volúmenes de poro

extraídos de las isothermas muestran que hay una gran dependencia de la temperatura de carbonización y la temperatura de activación. Cuando se carboniza a 400°C los materiales son más reactivos de manera que cuando se activa a 600°C se forman microporos muy estrechos, dado que el volumen de microporos de CO₂ es mucho mayor que los microporos de nitrógeno, mientras que a 700°C sucede se produce un aumento del tamaño de los microporos. Al aumentar la temperatura de carbonización de 400° a 500°C se disminuye la reactividad del precursor lo que permite tener temperaturas de activación superiores con mayores rendimientos y mayor desarrollo poroso, dado que, al reaccionar menos la muestra, es más sencillo que se desarrollen más poros en vez de consumirse la superficie externa, consiguiéndose áreas superficiales de 900m²/g y volúmenes de microporos elevados. Es con estas muestras, activadas a 825°C con la que se consigue un mayor volumen de microporos y microporos estrechos.

6.3.3. Activación de residuos de espuma de poliuretano

Puesto que el PU accesible, rentable y económicamente interesante para obtener carbones es aquel que proviene de residuos de construcción y obras industrias, en esta sección de la tesis se quiso simular las condiciones que permitiera un pequeño estudio del comportamiento en activaciones de dicho material.

Para ello se realizaron algunos experimentos para preparar PU envejecidos en el laboratorio, simulando las condiciones de los residuos de poliuretano, partiendo del PU en forma de espuma utilizando en los estudios anteriores. Para ello se mantuvo la espuma de PU comercial usada anteriormente en la estufa a 70°C durante 4 meses, pasando de un color amarillo pálido al más anaranjado, que normalmente se observa en residuo de construcción o en el interior del tapizado de los coches.

Se realizaron activaciones a dicho residuo mediante CO₂ y vapor de agua y se analizaron los materiales obtenidos mediante las técnicas ya descritas previamente. Se realizaron sólo 2 activaciones ya que sólo se pretendía evaluar la

posibilidad de que dichos materiales fueran activados de forma similar al PU sin degradar.

6.3.3.1. Análisis termogravimétrico de la espuma degradada de PU

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con la idea de aportar información sobre la diferencia en la descomposición del residuo degradado con respecto al original, de forma que se pudieran establecer relaciones entre las propiedades de dicho material y su posible comportamiento frente a las activaciones físicas.

El análisis de TG muestra que la muestra degradada comienza antes su descomposición, en torno a unos 200°C, mientras que la muestra sin degradar comienza a unos 250°C. El rendimiento final sin embargo se mantiene constante en un 22% en ambas muestras, lo cual concuerda con los experimentos llevados a cabo, donde al carbonizar a 500°C se obtenía un rendimiento promedio de 24%, y al carbonizar a 400 °C en torno al 26%.

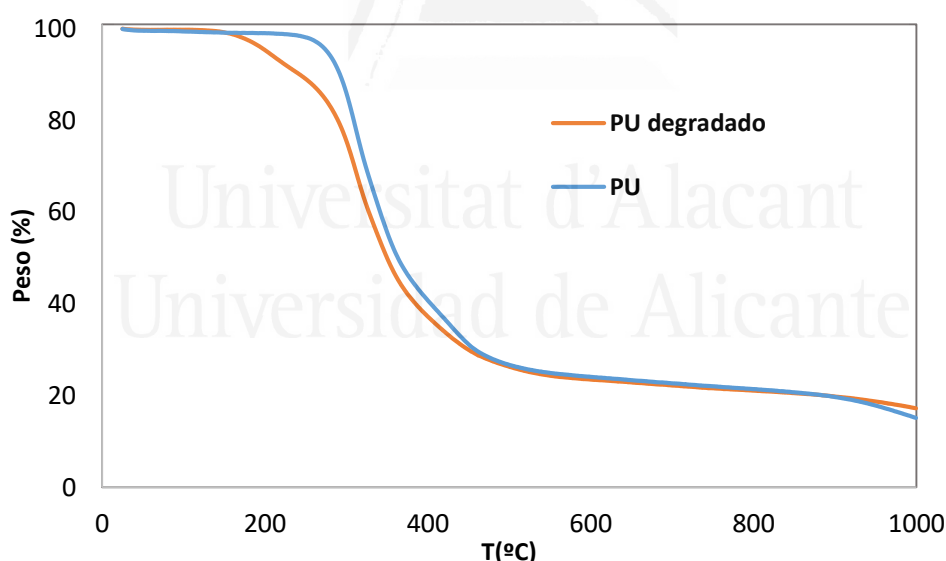


Figura 6.5. Análisis por TGA del PU original y el poliuretano degradado.

Se conocía de antemano la temperatura sobre la cual se iba a producir la descomposición, ya que, debido a las propiedades aislante del PU, es muy utilizado en la industria siderúrgica, y la posible salida de gases es una preocupación importante, por lo tanto el proceso ha sido estudiado ampliamente ⁴¹, pese a ello

se realizó ya que se parte de una espuma de origen comercial cuyas características no son exactamente igual a similares productos de otras marcas.

6.3.3.2. Caracterización textural

Se observa que en cuanto al precursor activado con CO₂, la activación es mayor en este caso que en su homólogo sin degradar, obteniendo una superficie específica de 480m²/g, mientras que la otra muestra se considera que no adsorbe nada de nitrógeno. Todas las isothermas obtenidas mediante este proceso son típicamente microporosas de tipo I.

Tabla 6.3. Características porosas de los materiales sintetizados y de sus homólogos sin degradar.

Muestra	Tiempo(h)	T (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{N2} (cm ³ /g)	V _{CO2} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	n _{co2} (mmol/g), 0°C 1bar
U _{H2O}	0,5	700	500	0.22	0.19	0.06	0.03	1.3
PU _{ox} H ₂ O	1	700	540	0.27	0.22	0.21	0.05	3.0
PU _{CO2}	6	800	0	0	0	0.14	0.00	1.5
PU _{ox} CO ₂	6	800	490	0.24	0.22	0.29	0.02	3.7

En cuanto a la activación con vapor de agua, parece ser algo menos efectivo, pues se consigue un aumento en la superficie menor del esperado, pues una muestra del precursor sin oxidar activada durante 30min a 700°C posee 500 m²/g frente a los 544 de la muestra oxidada activada durante 1h. En cuanto a la muestra activada con CO₂, parece estar más activada que su homóloga, puesto que, para las mismas condiciones de activación en el caso de la muestra sin degradar, el nitrógeno no era capaz de penetrar por sus poros de la muestra fresca, mientras que la muestra degradada si adsorbe nitrógeno, pese que se dan limitaciones en la cinética del proceso, dada la forma poco regular de la isoterma de la muestra degradada, dato que también sugiere la formación de poros estrechos.

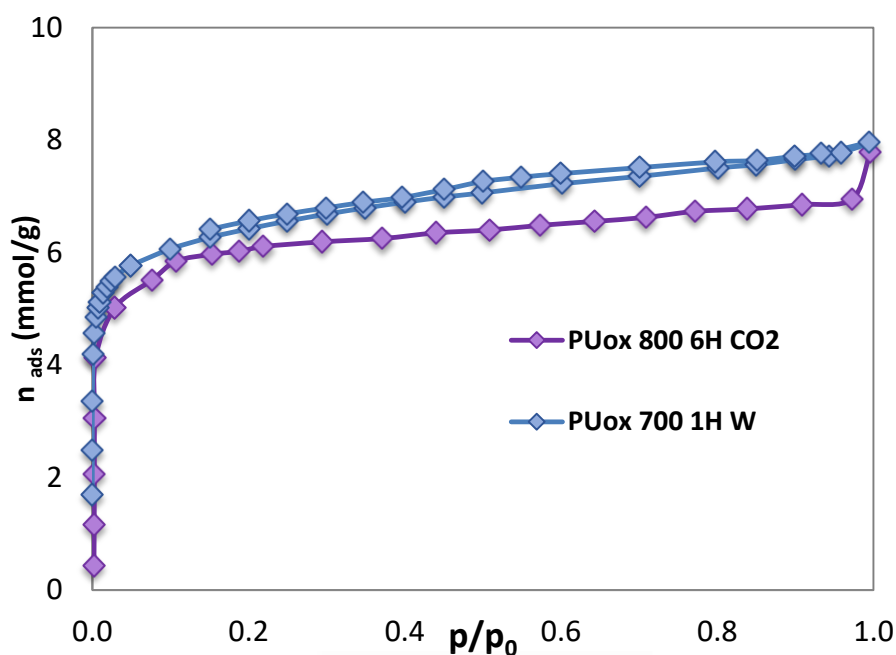


Figura 6.6. Isothermas de nitrógeno a -195.8°C de los materiales sintetizados mediante activación con vapor de agua y CO_2 , de los materiales degradados.

Como puede observarse en las isothermas de nitrogeno, Figura 6.6, y en los datos de volumen de microporos, Tabla 6.3, la muestra activada con vapor de agua tiene una mayor anchura en los microporos ya que su volumen de microporos estrechos, calculados con CO_2 , es menor que su volumen total de microporos, mientras que la muestra activada con CO_2 contiene más microporos estrechos, donde no entra el nitrógeno. Todo esto indica que la muestra activada con vapor de agua sería peor candidata que la activada con CO_2 para la separación de gases.

La muestra activada con CO_2 es capaz de adsorber 3.7 mmol/g a una presión de 1 Bar, pese a tener menos área que la activada con vapor de agua, indicios de nuevo de que una podría ser un mejor tamiz molecular. De hecho, esta muestra es la que más CO_2 adsorbe de todas las activadas por métodos físicos, más incluso que la muestra activada a 950°C , que posee $1330 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie, y adsorbe 3.4 mmol/g , tal y como se muestra en la Tabla 6.3 y en la Figura 6.8.

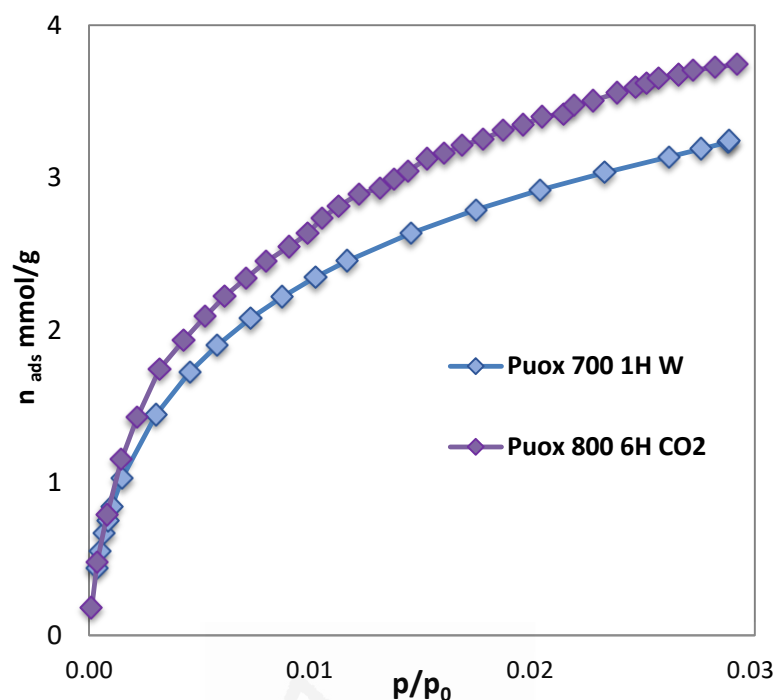


Figura 6.7. Isotermas de CO_2 a 0°C de los materiales preparados mediante activación con vapor agua y CO_2 , de los PU degradados.

La forma de la isoterma indica una alta afinidad por el CO_2 . Cuanto más cerrada o parecida a una isoterma de nitrógeno tipo I es la curva, significa que el gas se adsorbe con más fuerza que por ejemplo en otras isotermas más lineales o parecidas a una recta. Este comportamiento fue estudiado mediante calorimetría de inmersión, y los resultados se presentan a continuación.

6.3.3.3. Calorimetría de inmersión

En este caso la calorimetría de inmersión se utilizó para intentar encontrar una relación entre el calor de adsorción y los resultados de las isotermas. Para ello se utilizó diclorometano, que al poseer un diámetro cinético a 25°C de 3.3\AA , igual al del CO_2 , podía ser representativo del tamaño del poro de las muestras.

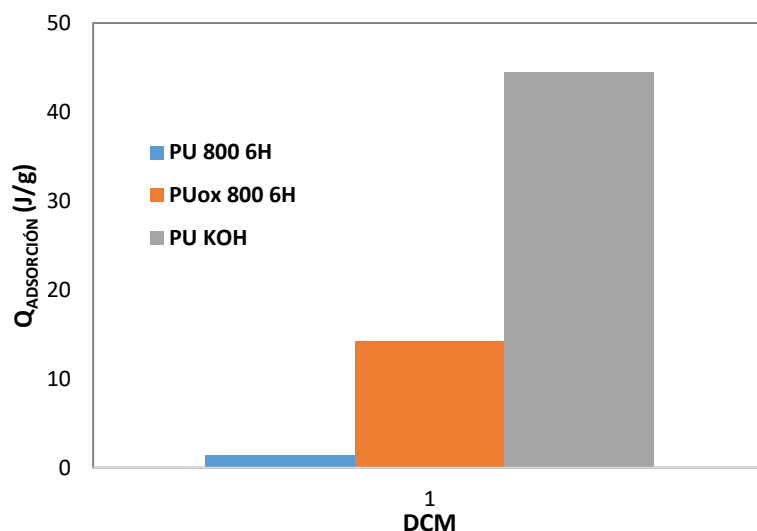


Figura 6.8. Resultados de calores de adsorción de varios materiales comparados, obtenidos mediante calorimetría de inmersión para el disolvente diclorometano.

En la gráfica se incluye otro material presente en otros capítulos de la tesis a modo de referencia, pues tiene una porosidad muy estrecha, el PU-C500-A600-2. Descubrimos que la porosidad del material sin oxidar es tan estrecha que el DCM no es capaz de adsorberse, indicativo de lo estrecho de sus poros, sin embargo, el CO_2 sí que es capaz de adsorberse pese a tener el mismo diámetro cinético, la diferencia reside en que uno está en medio gas y el otro líquido, además de poseer diferente momento dipolar -1.55D , frente al CO_2 que es apolar. Puesto que el carbón es esencialmente apolar no está favorecida la adsorción de una molécula polar. Además, en un caso se habla de diámetro cinético y en el otro de diámetro molecular, el cual es más pequeño, pues no hace referencia a la movilidad de las partículas, con lo que las moléculas realmente se comportan como si tuvieran un diámetro mayor.

Por otro lado, en el mismo precursor oxidado sí se da adsorción, aunque en muy pequeña medida, unas 3 veces menos que en la muestra activada con KOH. Dado que su área es también casi 3 veces menor es un resultado lógico. Sin embargo, dada la cantidad de CO_2 que adsorbe, 3mmol/g a 25°C , frente a la otra muestra, que adsorbe 4.4mmol/g , se esperaría un valor más alto de adsorción, hecho que de nuevo evidencia una porosidad muy estrecha.

6.3.3.4. Análisis de la química superficial mediante XPS

La comparación del material activado con CO₂ en su forma degradada y sin degradar, arroja resultados que pueden explicar el porqué de la alta capacidad de adsorción, teniendo en cuenta que el tamaño de los poros es ligeramente mayor.

Los grupos nitrogenados, que han sido tradicionalmente asociados con mejoría en las capacidades de adsorción de CO₂, no parecen ser en este caso responsables de las capacidades de adsorción, puesto que la cantidad es muy similar en ambos materiales, tal y como se aprecia en la Tabla 6.4, siendo de hecho la cantidad de nitrógeno presente mayor en el caso de la muestra sin degradar, que adsorbe menos.

Tabla 6.4. Resultados de la cuantificación de los grupos nitrogenados superficiales obtenida mediante XPS.

Muestra	N _{1s} (atm%)			
	N _{pirrólico}	N _{piridínico}	N _{quaternario}	N _{total}
PU	0.97	1.90	0.70	3.57
PU ox	1.39	1.58	0	2.97

Los análisis de XPS reflejados en la Tabla 6.5, revelan que el material sometido a la degradación forzada y posteriormente activado con CO₂, presenta un contenido en oxígeno en su superficie mucho mayor que el que se obtiene en el material fresco, el resultado es lógico, pues los grupos oxigenados son menos susceptibles de ser expulsados durante la carbonización dado que se encuentran más fuertemente anclados al carbono ^{6,167}. Dichos resultados pueden estar directamente relacionados con su comportamiento en la separación de gases.

Tabla 6.5. Resultados de la cuantificación de los grupos oxigenados superficiales obtenida mediante XPS.

Muestra	O _{1s} (atm%)			
	O ^I	O ^{II}	O ^{III}	O ^{total}
PU	3.47	2.61	0	6.08
PU ox	1.35	6.26	5.40	16.01

Los grupos oxigenados situados entre 531.5–531.8 eV son asignados al grupo O=C en lactonas y quinonas, representados en la Tabla 9 como O^I ³⁶, el segundo grupo cuya señal se sitúa entre 533.0–533.4 eV se asocia con enlaces sencillos O-C en anillos aromáticos, ésteres y fenoles. Por último, la señal entre 535.2–535.4 eV se relaciona con el oxígeno correspondiente al agua u oxígeno adsorbidos, aunque a su vez podría tratarse también de grupos carboxílicos ⁵⁰.

6.3. 4. Cinéticas de separación de CO₂/CH₄

Dada la estrecha porosidad demostrada por las isothermas de adsorción activadas mediante CO₂, llevamos a cabo experimentos de cinéticas de adsorción y separación de gases para dichas muestras, pues se pronosticaban resultados prometedores. La técnica ha sido utilizada ampliamente^{168,169,170} para evaluar el desempeño de otros tamices moleculares.

Mediante esta técnica se determina el comportamiento de adsorción de diferentes gases, cuando la adsorción no se encuentra en equilibrio ¹⁵⁶. El fin real por nuestra parte era determinar la diferencia en el comportamiento de adsorción de los materiales al adsorberse CO₂ y metano en regímenes de tiempo cortos, para poder relacionar dicha experiencia con un proceso de separación de gases más similar a los utilizados industrialmente.

Para ello se utilizaron siempre 700mmHg de presión a temperatura ambiente en todos los gases, que fueron inyectados por separado, llevando a cabo

una desgasificación de al menos 1h a 150°C, hasta alcanzar un alto vacío constante entre distintos gases.

Tabla 6.6. Propiedades texturales de las muestras utilizadas en el experimento de adsorción en régimen cinético.

Precursor	t(h)	T(°C)	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{N_2} (cm ³ /g)	V_{CO_2} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	n_{CO_2} (mmol/g) 0°C, 1bar
PU	6	800	"0"	"0"	"0"	0.14	0	1.5
PU ox	6	800	490	0.24	0.22	0.29	0.02	3.7
PU	6	850	270	0.11	0.11	0.21	0	2.0
PU	6	900	300	0.15	0.14	0.29	0.01	2.9
PU	7	950	1330	0.64	0.51	0.25	0.13	3.4

Se llevaron a cabo experimentos con el procedimiento descrito anteriormente para varios de los materiales sintetizados, cuyas características texturales se muestran en la Tabla 6.6. Una característica propia que suele darse en los materiales carbonosos con un tamaño de poro muy estrecho y uniforme, y por lo tanto prometedores para ser utilizados como tamices moleculares, es que la cantidad adsorbida de CO₂ no varía casi nada al cambiar de 0°C a 25°C¹⁶⁸, dado que sus interacciones en los poros son muy fuertes. Se trata de un indicio, pero no de una prueba de que dichos materiales serán buenos tamices, ya que puede deberse a que posean muy baja área y por lo tanto las variaciones sean muy pequeñas. En la Figura 6.9 se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ a 25°C de las muestras utilizadas para los experimentos de cinética.

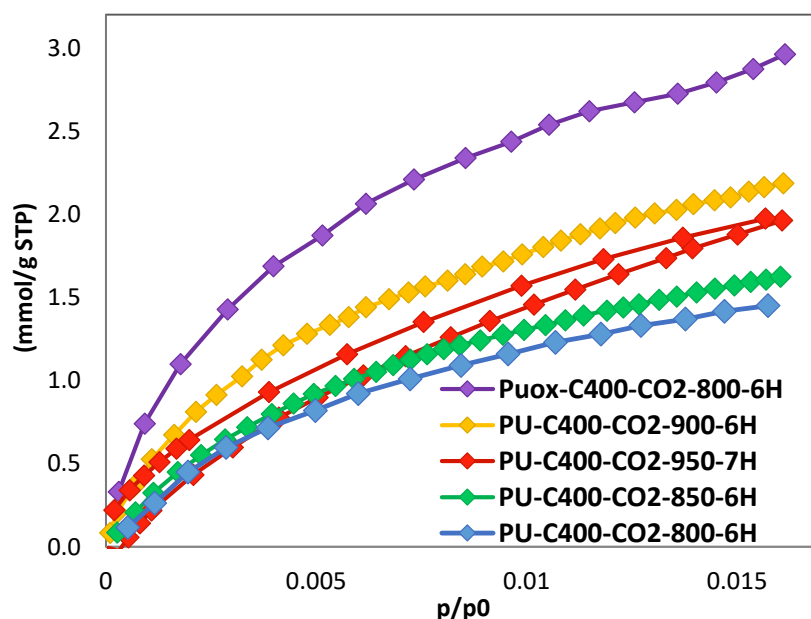


Figura 6.9. Isotermas de CO₂ a 25°C de los materiales preparados mediante activación con CO₂ utilizados para llevar a cabo de ensayos de cinética de adsorción de gases.

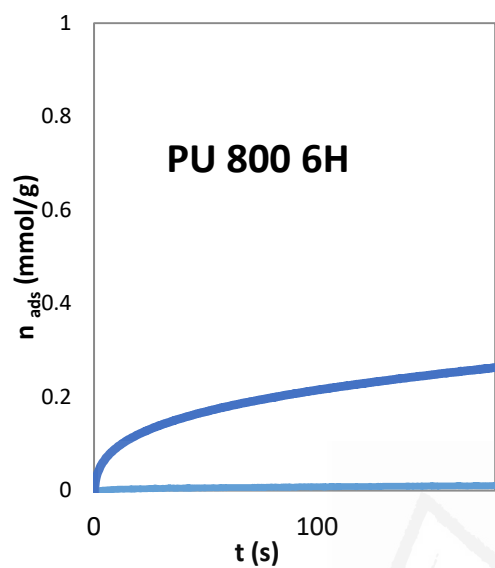
Las isotermas muestran que la muestra activada a 800°C 6h apenas varía su capacidad de adsorción, mientras que la misma muestra previamente degradada sólo adsorbe 0.7mmol/g menos, frente a la muestra a 950°C, la cual adsorbe 1.5mmol/g menos. Otras muestras también presentan capacidades bastante similares a ambas temperaturas, lo cual también es indicativo de un posible uso como tamiz molecular.

Tabla 6.7. Cantidades de CO₂ adsorbidas a distintas temperaturas, por los materiales activados mediante CO₂.

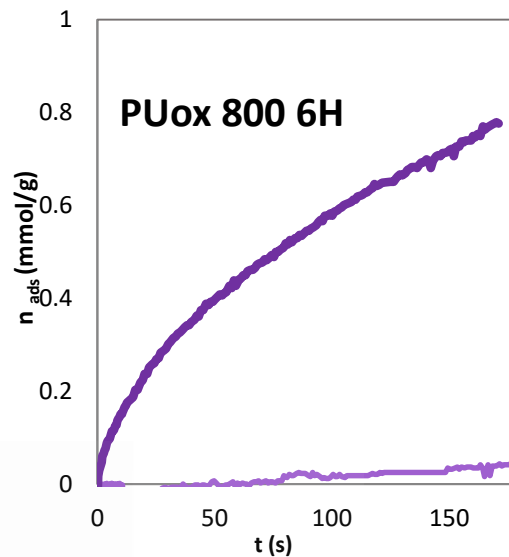
Muestra	n _{CO2} (mmol/g) _{0°C}	n _{CO2} (mmol/g) _{25°C}
PUox 800 6H	3.7	3.0
PU 800 6H	1.5	1.4
PU 850 6H	2.0	1.6
PU 900 6H	2.5	2.2
PU 950 7H	3.4	1.9

En la Tabla 6.10 se presentan los datos del experimento. En las gráficas de la Figura 6.10 se representa en color claro el metano, y en color más oscuro el CO₂.

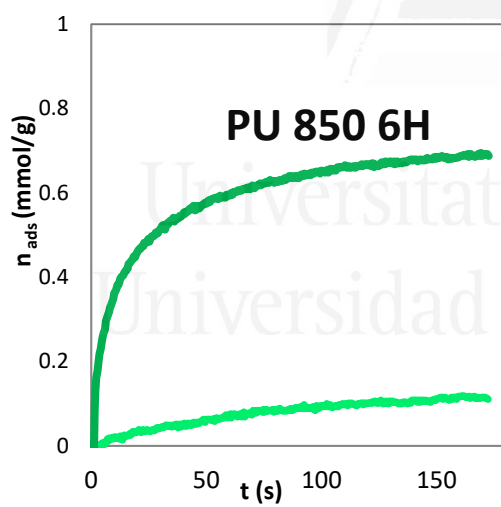
Se llevó a cabo la medición de la presión en función del tiempo durante 180s para cada muestra.



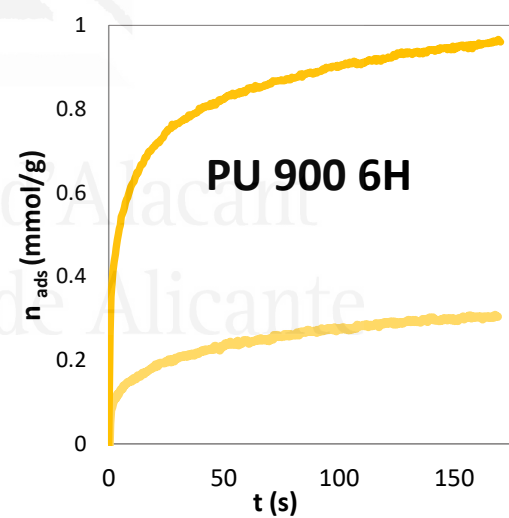
a)



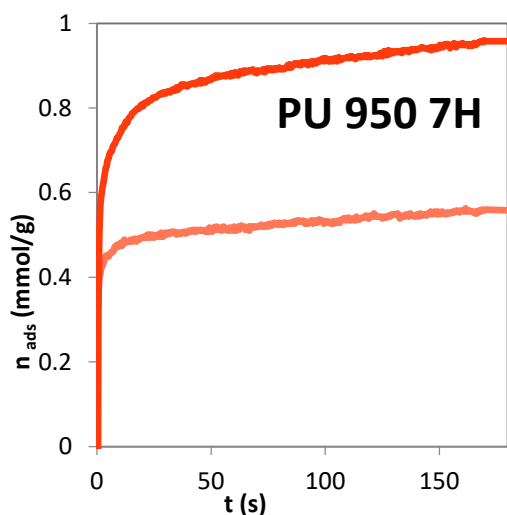
b)



c)



d)



e)

Figura 6.10. Experimentos de cinética de los materiales activados con CO₂, en color más claro se representa la adsorción del gas CH₄ mientras que en el más oscuro la del CO₂.

Se constata con los experimentos de cinética, que crear una porosidad lo bastante pequeña como para dejar pasar el CO₂ pero no el metano es extremadamente difícil, pues al ser el carbón activo un material amorfo y con una distribución de probabilidades de los tamaños de poro, de forma que obtener materiales con altas selectividades es difícil^{171,172} y las capacidades de adsorción que se obtienen a 25°C son por ello pequeñas. Los resultados del experimento, así como algunas propiedades relacionadas con los resultados obtenidos están representados en el Tabla 6.7. En este caso la selectividad se define como la relación entre la cantidad de CO₂ adsorbido entre la cantidad de metano adsorbida a los 120s. Las muestras activadas a 800°C durante 6H son capaces de llevar a cabo una separación casi perfecta en principio, situándose la selectividad en 26 y 23 para la muestra normal y la oxidada respectivamente a 120s y 32 e infinito si se evalúan los valores a los 30s.

Tabla 6.8. Selectividad y propiedades texturales de las muestras usadas en el experimento de cinética.

Muestra	t(h)	T(°C)	$S(n_{CO_2}/n_{CH_4})_{120s}$	$n_{CO_2}(mmol/g)_{25^\circ C}$	$S_{BET}(m^2/g)$
PU	6	800	23	1.4	0
PU _{ox}	6	800	32	3	490
PU	12	800	7	2.2	270
PU	6	850	3	1.6	0
PU	7	950	2	1.9	1330

Teniendo estos datos y resultados en mente, así como los resultados obtenidos mediante XPS, varias hipótesis cobran sentido a la hora de explicar el comportamiento de este material. Por un lado es posible que, como algunos estudios muestran ^{50,51}, un mayor contenido en grupos oxigenados, y por tanto una mayor hidrofiliidad, tienden a provocar una menor adsorción de metano en los carbones, dadas las interacciones que tienen lugar. Asumiendo a su vez que la última señal corresponde a grupos carboxílicos, la cantidad de oxígeno total es mucho mayor en una muestra, hecho que puede explicar la baja afinidad por el metano, pese a no tener un tamaño de poro tan estrecho como la otra muestra.

Sin embargo estos experimentos no son directamente aplicables a procesos industriales, pues en ellos se lleva a cabo la separación de ambos gases en la misma corriente, usando normalmente procedimientos como el PSA ^{84,173} (Pressure Swing Adsorption), donde se introduce una presión de la mezcla en el reactor lleno del material adsorbente, que luego se desorbe, quedando como producto el gas deseado adsorbido, o bien sin adsorber. Aunque dada la alta apetencia de los materiales obtenidos por el CO₂ y casi nula adsorción de metano a 700mmHg, es razonable pensar que a 2 o 4 atm, que son las presiones aplicadas en el PSA, desempeñaría una muy buena función.

6.4. CONCLUSIONES

Se ha conseguido comprender el proceso de activación de CO₂ en este nuevo precursor carbonoso gracias a los experimentos realizados. Llegando a la conclusión de que, si bien es difícil obtener materiales con grandes áreas de superficies específicas, sí que es posible sintetizar materiales con una porosidad realmente

estrecha. También resulta posible obtener materiales con poros más anchos, sin embargo, las condiciones para lograr este fin son más difíciles de alcanzar, pues se necesitan mayores temperaturas de activación, sin elevar demasiado el tiempo de la activación, pues dada la mayor reactividad del CO_2 se corre el riesgo de que toda la muestra reaccione, por lo tanto, la formación de materiales muy mesoporosos mediante activación de CO_2 parece un objetivo algo inalcanzable con estos materiales como precursores.

Dada la caracterización llevada a cabo, los resultados sugieren un posible uso como tamices moleculares de mezclas de gases, pues cada material presenta una porosidad estrecha, por ello fueron llevados a cabo experimentos de separación cinética de gases, estudiando la adsorción en régimen cinético de CO_2 y metano. Pues en ellos se comprobó que había un mayor volumen de microporos accesibles al CO_2 que al nitrógeno, incluso una muestra presenta una adsorción nula de nitrógeno a $-195,8^\circ\text{C}$, por lo que poseen potencial para ser buenos candidatos para este fin.

Mediante las condiciones de activación se han conseguido carbones de hasta $1100\text{m}^2/\text{g}$ de superficie BET. Y con el análisis de dichas activaciones, obtenemos como conclusión que obtener superficies mayores resulta muy complicado con este material, dado que se requieren tiempos muy elevados de activación, mediante rendimientos muy bajos, dada la alta reactividad con estos gases que hace que la superficie externa de las partículas se vaya consumiendo y no se genere porosidad.

Se ha comprobado la aplicabilidad de las muestras como tamices moleculares para separar el CO_2 del metano. Se constató así, que 2 muestras destacan por ser capaces de adsorber cierta cantidad de CO_2 a 25°C , sin que en ellas se adsorba a penas metano, dado que sus poros son lo bastante estrecho para ello. Otras 2 muestras son buenas para este fin, pues tienen unos valores de selectividad de 6 y 3, pero un material con separación infinita es un objetivo más ambicioso y con una aplicabilidad y valor industrial mucho mayor.

Se ha estudiado y llevado a cabo un acercamiento en la comprensión de cómo la activación de H_2O tiene lugar en las espumas de poliuretano, estudiando la reactividad del gas con el precursor de PU carbonizado a diferentes temperaturas, así como de la reactividad a diferentes temperaturas. Se concluye así que tanto el grado de carbonización de los materiales de partida, como la temperatura de activación, son enormemente influyentes en esta activación, y pequeñas variaciones de temperatura tenían grandes repercusiones en los materiales sintetizados.

Por un lado, los materiales carbonizados a $400^{\circ}C$ reaccionaban más con el vapor de agua, y un aumento de $100^{\circ}C$ se traducía en muestras con áreas considerablemente mayores, y con un rendimiento significativamente menor, pese a llevarse a cabo activaciones sólo de 30 minutos. Mientras que las muestras carbonizadas a $500^{\circ}C$ reaccionaban menos con el vapor de agua, puesto que se podían activar durante horas a mayores temperaturas, si bien un aumento de $25^{\circ}C$, fomentaba la formación de mesoporos frente a los microporos en gran medida.

Así, variando las condiciones de activación y carbonización de los precursores, se lograron sintetizar materiales con un amplio rango de porosidad y área específica, desde muestras con microporos exclusivamente y áreas de hasta $900m^2/g$, hasta muestras con un 70% de mesoporos presentes.

Se ha realizado un estudio de las posibles posibilidades de síntesis del material degradado y su comparación con el precursor normal, mediante activación física, utilizando CO_2 y vapor de agua, utilizando espuma de poliuretano como precursor de carbón, demostrando que es un material apto para que se lleven a cabo estos procedimientos. Mediante calorimetría de inmersión se comprobó que efectivamente, una molécula como el diclorometano (DCM) no era capaz de penetrar en el material activado con CO_2 sin degradar, pero sí en el degradado, pese a que presenta en el mismo, valores de calor de adsorción muy bajos.

Dichas muestras poseen valores de adsorción de CO_2 a $25^{\circ}C$ y presión atmosférica de 1.5 y $3mmol/g$. No son unos valores especialmente destacables por su cuantía, pero sí resulta un valor muy elevado para tratarse de materiales con una

porosidad tan estrecha, y en el caso de ser utilizado como tamiz molecular a 0°C, sí que resulta un valor muy elevado para llevar a cabo una separación total, sin adsorber casi nada de metano. Otros materiales comerciales como el carbón Takeda3A tienen capacidades de 1.5mmol/g, pero su precio es tremendamente alto.

Es probable dados los XPS que la química superficial tenga un papel fundamental en estos hechos, ya que el material previamente degradado presenta un contenido en oxígeno mucho mayor que el otro, dado que hay estudios que relacionan directamente la cantidad de oxígeno en la superficie con una menor adsorción de metano. Aunque la muestra degradada sí adsorbe nitrógeno, es posible que no adsorba metano ya que tiene un diámetro mayor, y por lo tanto el tamaño de poro se encuentre justo en el punto exacto, a menos de 3.8 Å.

Se vio por lo tanto que el material sometido a un intento de imitar los residuos típicos de poliuretano, sometido a una degradación forzada resultaba más activado que su homólogo, adsorbiendo el doble de CO₂, pero llevando a cabo separaciones muy eficientes de los gases estudiados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



CAPÍTULO VII

APLICACIONES BIOMÉDICAS DEL CARBÓN ACTIVO

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

7. APLICACIONES BIOMÉDICAS DEL CARBÓN ACTIVO

En este capítulo se ha estudiado el uso de carbones activos en diversas aplicaciones biomédicas. Se utilizaron carbones derivados de espumas de PU, así como carbones procedentes de diferentes residuos de petróleo. El uso de los carbones activos en el campo de la medicina no es nuevo en absoluto. Desde la época medieval se utiliza carbón para tratar intoxicaciones alimenticias, dada la capacidad de adsorción del mismo, capaz de adsorber dichas sustancias presentes en los jugos gástricos, reduciendo así su toxicidad ^{174,175}.

Si bien hoy en día se siguen utilizando con diferentes fines, dadas sus interesantes características, especialmente relacionadas con la porosidad y la poca interacción que presentan con los tejidos. Son ampliamente usados como soporte de medicamentos ¹⁷⁶⁻¹⁷⁸, donde la adsorción del medicamento en la superficie del carbón permite una liberación más lenta y en muchos casos selectiva a un tipo de tejido. A su vez se usan en terapia oncológica diversas formas de carbón tales como nanopartículas y nanotubos, los cuales, dada su energética interacción con haces de luz o láseres, de longitud de onda alrededor de los 400nm, la cual penetra con bastante eficacia tejidos corporales, son capaces de destruir selectivamente células tumorales al ser irradiadas por el haz ^{179,180}.

Por otra parte, dada la disponibilidad y las características adsorbentes del carbón activo, éste se ha usado para llevar a cabo limpiezas de sistemas contaminados con metales pesados ^{181,182}, sobre todo en países del este de Europa y la antigua URSS, donde los ensayos y desastres derivados del uso de procesos nucleares adquiere mayor importancia. Es por ello que por un lado se hicieron estudios de adsorción de Yodometano (YM), con el apoyo de A. Camarano, Oleg Petuhov, Oleg Cadocinikov y la academia de ciencias de Moldavia en Chisinau, utilizando carbones activos derivados de la espuma de PU, activados mediante distintos métodos y con diferentes porosidades. Y por otro lado, en colaboración con la empresa Technologika en Kiev, se realizaron tanto estudios de biocompatibilidad en células humanas comerciales, como estudios de adsorción de

cloruro de mercurio también en un entorno de células humanas. Dichos experimentos se realizaron tanto con muestras procedentes de PU como de 2 carbones derivados de distintos residuos de petróleo.

7.2. ADSORCIÓN DE YODOMETANO EN CARBONES ACTIVOS DERIVADOS DE LAS ESPUMAS DE PU

7.2.1. Introducción

El yoduro de metileno (CH_3I) o yodometano (YM) es un compuesto usado como plaguicida autorizado para diversos cultivos de frutas y hortalizas. Se trata de un compuesto con un bajo punto de ebullición (40°C), y con una elevada presión de vapor a 25°C , convirtiéndolo en un pesticida con un gran potencial ^{165,183}. A su vez, al poseer un grupo yoduro, que al ser un sustituyente electronegativo y muy voluminoso, actúa como un buen grupo saliente. Es utilizado en química orgánica como alquilante ampliamente, de forma que resulta ser un compuesto muy tóxico para los organismos por varias razones ^{184,185}. En primer lugar, al ser el yoduro un ion de gran tamaño y electronegativo, es un ion muy polarizable que tiene preferencia a coordinarse con grupos tiol, que contienen azufre. Gran cantidad de proteínas en los seres vivos son de este tipo, por lo tanto, niveles lo bastante altos de esta sustancia, propician que muchas enzimas proteicas no desarrollen su función al encontrarse conjugadas por este ion.

Por otra parte, al poseer un átomo de Yodo en su estructura, esta molécula adquiere un carácter marcadamente lipofílico, pues aumenta su momento dipolar y su afinidad con moléculas orgánicas polares, como los fosfolípidos que conforman las membranas de las células. De esta forma la molécula es capaz de traspasar barreras celulares y penetrar en el núcleo de las células, donde dada la afinidad del yoduro por ciertos grupos proteicos, especialmente tioles, es capaz de llevar a cabo alquilaciones en diferentes estructuras celulares. Destacando por su gravedad la alquilación del ADN.

Los péptidos nucleicos que conforman la estructura del ADN, Guanina, Timina, Citosina, Adenina, y el correspondiente al ARN, Uracilo, son susceptibles a

ser atacados por halógenos, dado que poseen grupos carbonilo y diferentes grupos nitrogenados, que poseen frecuentemente átomos de carbono que pueden ser atacados por halógenos. Un ejemplo de cómo esto sucede de forma muy resumida se muestra en la Figura 7.1.

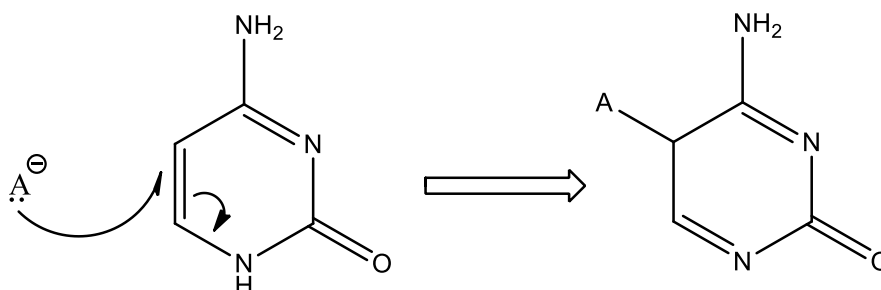


Figura 7.1 Representación simplificada de la reacción de alquilación del YM, anión yodura representado por A⁻.

Si se da un proceso similar a este, la alquilación produce un cambio en el ADN ¹⁸⁶, el cual no va a ser reconocido pues las bases alquiladas no expresan ninguna proteína. Sería como un error en un código informático que no expresa ninguna orden, de forma que terminará en producir la apoptosis o muerte de la célula. También puede ocurrir que si la mutación se perpetúa y la célula sobrevive puede derivar en la formación de un cáncer. En ambos casos el daño celular es irreparable una vez se produce la alquilación.

Por otra parte, el YM se produce en cantidades apreciables si ocurren accidentes en reactores nucleares o zonas afectadas por explosiones atómicas. En estos casos se puede formar YM debido a la reacción entre sales de yoduro formadas durante la fisión, como CsI, las cuales en presencia de materia orgánica son capaces de formar el MY. Si bien el mecanismo no está del todo claro ¹⁸⁷, si se sabe que el yoduro es propenso a formar radicales libres, los cuales son altamente reactivos con la materia orgánica.

Dados los problemas asociados con el YM y su uso generalizado como pesticida, resulta interesantes encontrar soluciones para mitigar sus efectos. Utilizando carbones derivados del PU, se llevó a cabo un estudio de la adsorción en fase gas de este compuesto. Estos estudios sirven como precedente para la

utilización de estos carbones en invernaderos, usando el carbón activado en los filtros de aire, o en las máscaras de los trabajadores, para evitar intoxicaciones.

En cuanto a su adsorción en carbones, se han realizado estudios con carbones recubiertos de moléculas orgánicas capaces de llevar a cabo quimisorción con el YM ^{187,184,188,189}, y con carbones activados más convencionales ¹⁸⁴. La adsorción de este compuesto es en teoría similar a la producida en el metano en fase gas, pues poseen tamaños similares, pese a que el YM posee momento dipolar, lo cual sugiere que su adsorción será mayor en carbones microporosos.

7.2.3. Materiales y métodos

La nomenclatura de las muestras utilizada es en el caso de las muestras de KOH similar a la utilizada anteriormente, mientras que en las muestras activadas con agua y CO₂, se distinguieron especificando con W y CO₂, respectivamente. Todas las muestras utilizadas a excepción de una, han sido ya nombradas y caracterizadas en capítulos anteriores en este trabajo.

Se llevaron a cabo pruebas de varios materiales activados mediante vapor de agua y CO₂, descritas anteriormente, variando las condiciones para obtener un rango de porosidad amplio, y así relacionar el tipo y cantidad de poros presentes en las muestras con su capacidad de adsorción de YM. En el caso del CO₂, se usaron muestras carbonizadas a 400°C (C4), mediante una rampa de 10°C/min, con un flujo de gas de 100mL/min. En cuanto a las muestras activadas con vapor de agua, fueron utilizadas las carbonizadas previamente a 500°C.

Del mismo modo se usaron muestras activadas de PU con KOH, de forma que hubiera muestras con diferentes proporciones de micro- y mesoporos y un intervalo amplio de áreas superficiales de BET, para encontrar relación entre dichos parámetros y la cantidad de YM adsorbidas. Se utilizaron varias de las muestras ya presentadas anteriormente y una muestra nueva sintetizada a 750°C.

Para llevar a cabo las medidas en proceso dinámico, se utilizó un equipo de vidrio en el cual se burbujeaba una corriente de Helio por el YM en estado líquido, de forma que la corriente de Helio enriquecida con el vapor de YM iba a parar a la muestra. El montaje queda reflejado en la Figura 7.2.

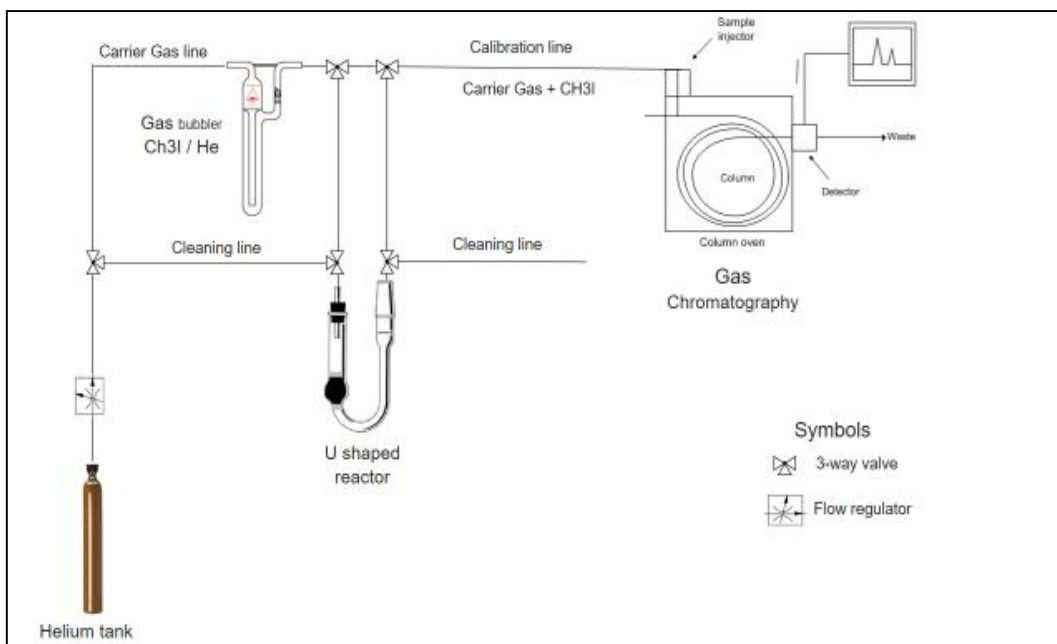


Figura 7.2. Esquema del montaje utilizado para los experimentos con YM.

Para cuantificar la diferencia entre la corriente inicial y la producida, una vez el carbón adsorbía el YM, se utilizó un cromatógrafo de gases modelo GCMS-QP20120-SE de la marca Shimadzu. Una vez el flujo de Helio transportaba el YM, la mezcla de gases pasaba por una columna de 5mm de diámetro y 25mm de altura llena del material de estudio y se analizaba la señal. Se añadía así un flujo de YM de 26g/mL, el cual pasaba directamente por la muestra.

La conversión de los datos a valores de adsorción se llevaba a cabo integrando la señal, conociendo por el calibrado la equivalencia, y sabiendo la concentración de gas inicial, mediante la diferencia entre la señal de la corriente inicial y la que se da una vez la muestra adsorbe, es posible calcular la cantidad total de YM adsorbida.

7.2.4. Resultados y discusión

7.2.4.1. Caracterización textural de las muestras utilizadas

Los resultados de las isothermas reflejan la variedad de materiales utilizados, desde los materiales altamente mesoporosos sintetizados con agua a 850°C, hasta los altamente microporosos activados con KOH, y aquellos activados mediante CO₂, que no adsorben nada de nitrógeno.

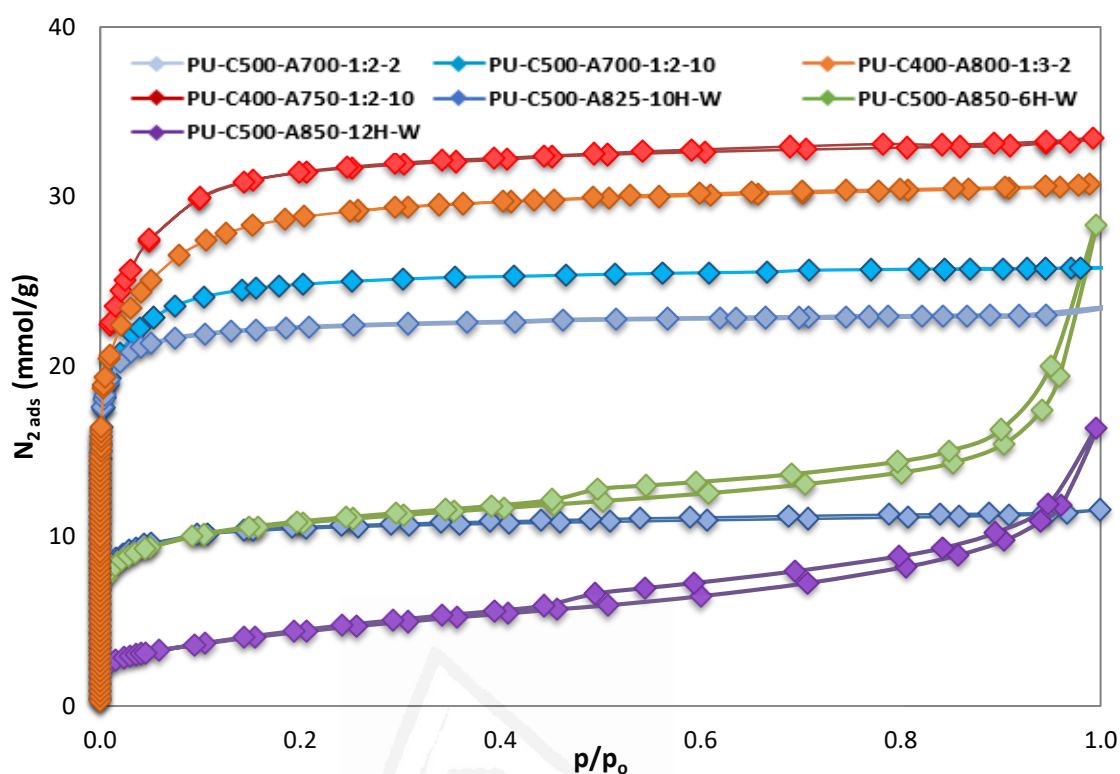


Figura 7.3. Isotermas de adsorción de nitrógeno a -195.8°C de todos los materiales utilizados en los experimentos.

Aunque, los materiales sintetizados activando con CO_2 no se presentan en la gráfica, pues no adsorben nada de nitrógeno, si bien si poseen cierta porosidad, pues sí que adsorben cantidades apreciables de CO_2 , lo que confirma que se trata de materiales con una porosidad muy estrecha, tal y como se dijo en el capítulo 6.

Puede apreciarse en la gráfica de la Figura 7.3 y en la Tabla 7.1 que con las activaciones con agua a mayores temperaturas las muestras usadas son altamente mesoporosas, dada su forma, histéresis y la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporos.

Tabla 7.1. Características porosas de los materiales sintetizados.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{T} (cm ³ /g)	V_{N_2} (cm ³ /g)	V_{CO_2} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	n_{CO_2} (mmol/g) ^{0°C, 1bar}
1. PU-C400-CO ₂ -800-6H	0	0	0	0.17	0	1.5
2. PU-C400-CO ₂ -800-12H	0	0	0	0.27	0	2.6
3. PU-C500-2_1-700-(2)- KOH	2000	0.80	0.75	0.59	0.05	7.4
4. PU-C500-2_1-700-(10)- KOH	2030	0.89	0.76	0.64	0.13	6.9
5. PU-C400-C4-3_1-800-(2)- KOH	2340	1.06	0.95	0.61	0.09	6.2
6. PU-C500-2_1-750-(10)- KOH	2690	1.15	1.10	0.65	0.05	6.5
7. PU-C500-W-825-10H	910	0.39	0.36	0.26	0	3.4
8. PU-C500-W-850-6H	900	0.67	0.35	0.24	0.32	2.8
9. PU-C500-W-850-12H	350	0.41	0.12	0.06	0.29	0.7

En la Tabla 7.1 se aprecia la variedad de distribuciones de poros de los materiales utilizados, donde los activados mediante KOH tienen diferencias muy pequeñas entre el volumen total y el de microporos, lo que significa que la mayoría de la porosidad es muy estrecha. Las muestras activadas mediante CO₂, en las cuales el nitrógeno a -195,8°C no es capaz de penetrar, por lo tanto, poseen unos poros extremadamente estrechos. Por último, las muestras activadas mediante vapor de agua presentan en un caso una microporosidad muy estrecha activadas a 825°C, mientras que los volúmenes de DR de CO₂ y nitrógeno son mucho menores al volumen total de poros, por lo que hay una presencia cuantiosa de mesoporos.

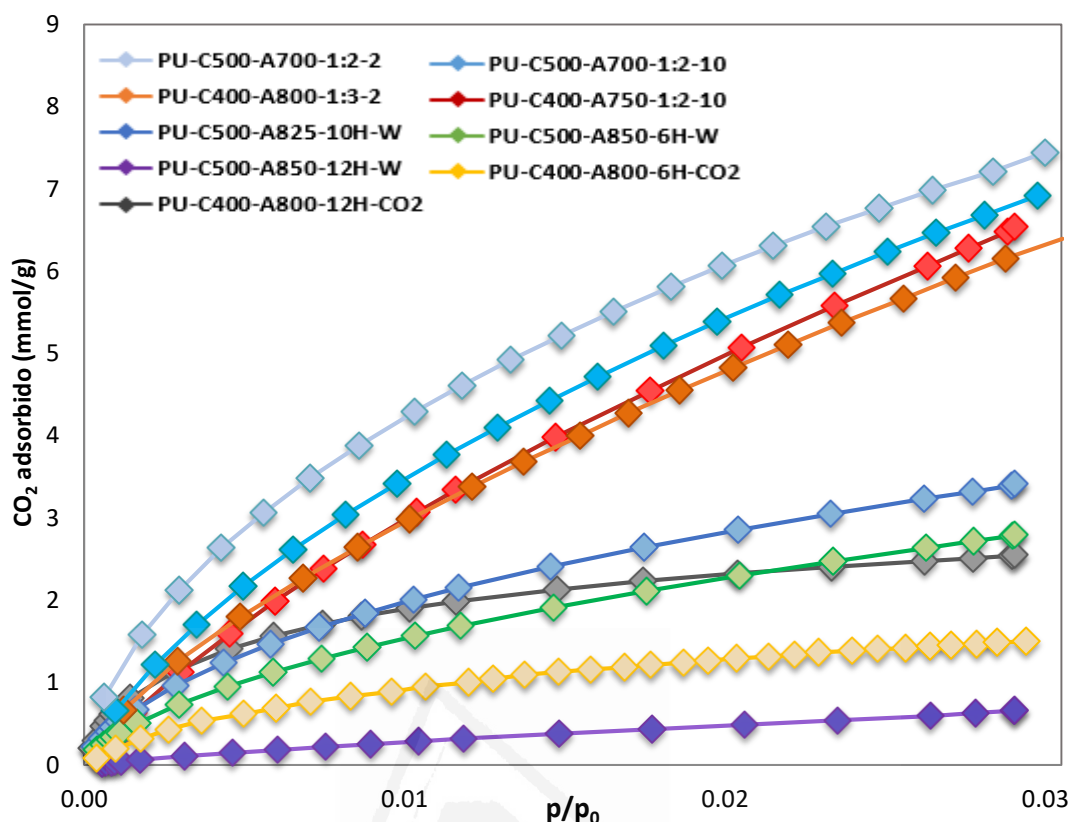


Figura 7.4. Isotermas de adsorción de CO₂ a 0°C de todos los materiales utilizados en los experimentos.

Las isotermas de CO₂ a 0°C, confirman la activación de las muestras activadas con CO₂, además las muestras siguen la tendencia ya conocida, en la cual la presencia de mesoporos no resulta ser algo efectivo para el proceso de adsorción, puesto que las muestras con más área no resultan ser las que más adsorben. A su vez muestras con poros muy estrechos, pero con poca cantidad de los mismos tampoco adsorben cantidades grandes de dicho gas.

7.2.54.2. Adsorción de yodometano

A continuación, se muestran los datos de adsorción de YM para las muestras utilizadas en el estudio:

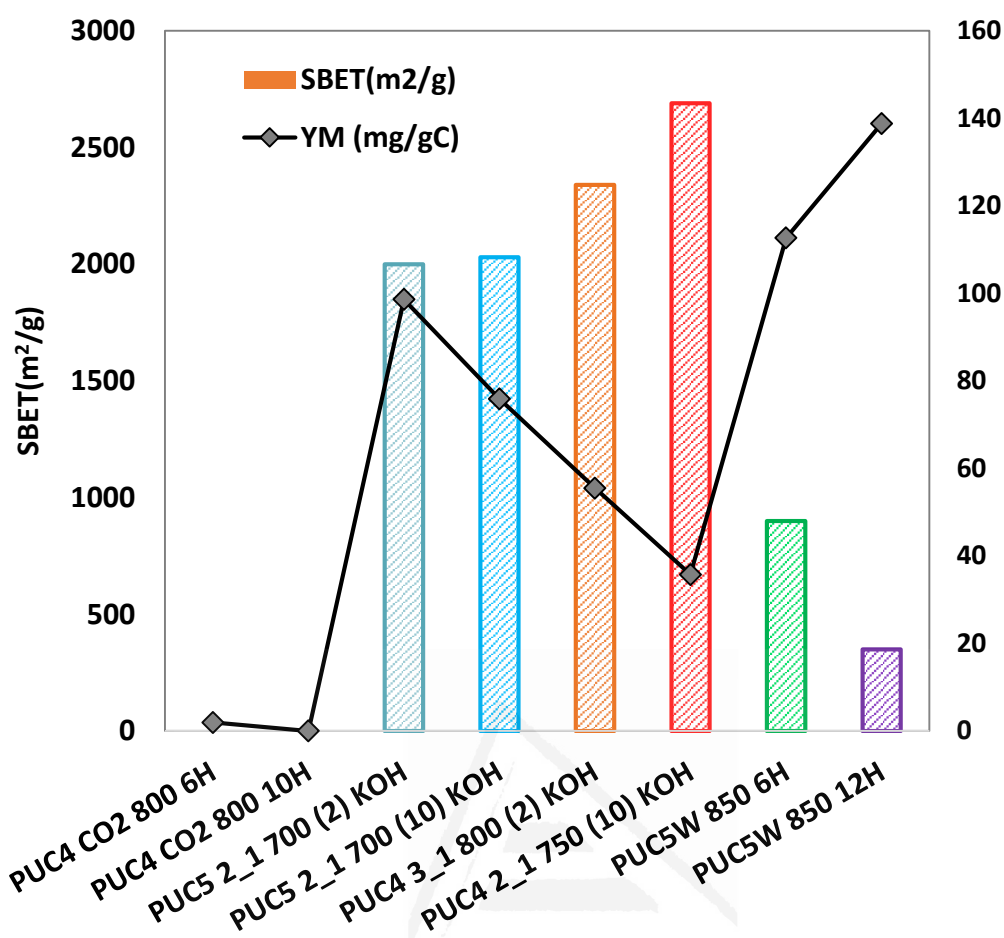


Figura 7.5. Representación de la adsorción de YM de cada muestra utilizada en función de la superficie específica.

Los valores de adsorción de las muestras en la prueba realizada son de difícil interpretación, ya que no se ve una tendencia lógica inicialmente en cuanto a la porosidad de los materiales utilizados, pues según la Figura 7.5, la adsorción de YM desciende al aumentar el área de los materiales usados, si bien el aumento del área superficial no debería influir negativamente. Los materiales activados con agua y KOH resultaron ser mucho más efectivos que aquellos activados con CO₂, lo cual es lógico dado que dichos materiales tienen muy bajas áreas superficiales y con unos poros muy pequeños.

La gran capacidad de adsorción debe estar enormemente relacionada con la porosidad de la muestra. Existe un tamaño de poro idóneo para la adsorción de cada adsorbato, en el cual el potencial de adsorción es máximo. Esto se ve en la adsorción de CO₂. Donde hay un compromiso entre el área de la muestra y el

tamaño del poro. De la misma forma es posible postular que un tamaño de poro cercano al de la molécula en este caso YM, combinado con una superficie elevada, produce un material con una alta capacidad de adsorción. Si bien la explicación probable al hecho de que en el caso de las activaciones con KOH disminuya drásticamente la adsorción de YM al aumentar el área superficial, puede estar relacionada con el aumento del tamaño de los poros presentes. Si la adsorción de YM está poco favorecida en los poros dada la baja interacción con el carbón activo, y el YM sólo se adsorbe en unos poros muy estrechos, al llevar consigo asociado el aumento de superficie BET un ligero aumento del tamaño de poro, es probable que este hecho reduzca la adsorción.

Sin embargo, también hay una relación con la cantidad de mesoporos, tal y como se muestra en la Figura 7.6, pues en los materiales activados con agua la adsorción aumenta al aumentar la proporción de mesoporos, pese a que el área superficial sea menor, lo cual sugiere que poros más anchos son adecuados para este proceso, este hecho de obtener mayores capacidades de adsorción para algunos materiales pese a tener menor área que otros ya fue visto en ¹⁸⁹. En cuyo caso se podría suponer que es en los poros más anchos donde la adsorción de YM está más favorecida. Pese a que por el tamaño de poro se espera que la adsorción sea mayor en poros estrechos, no es este el caso una vez llevados a cabo los experimentos, haciendo necesarias explicaciones alternativas a este fenómeno.

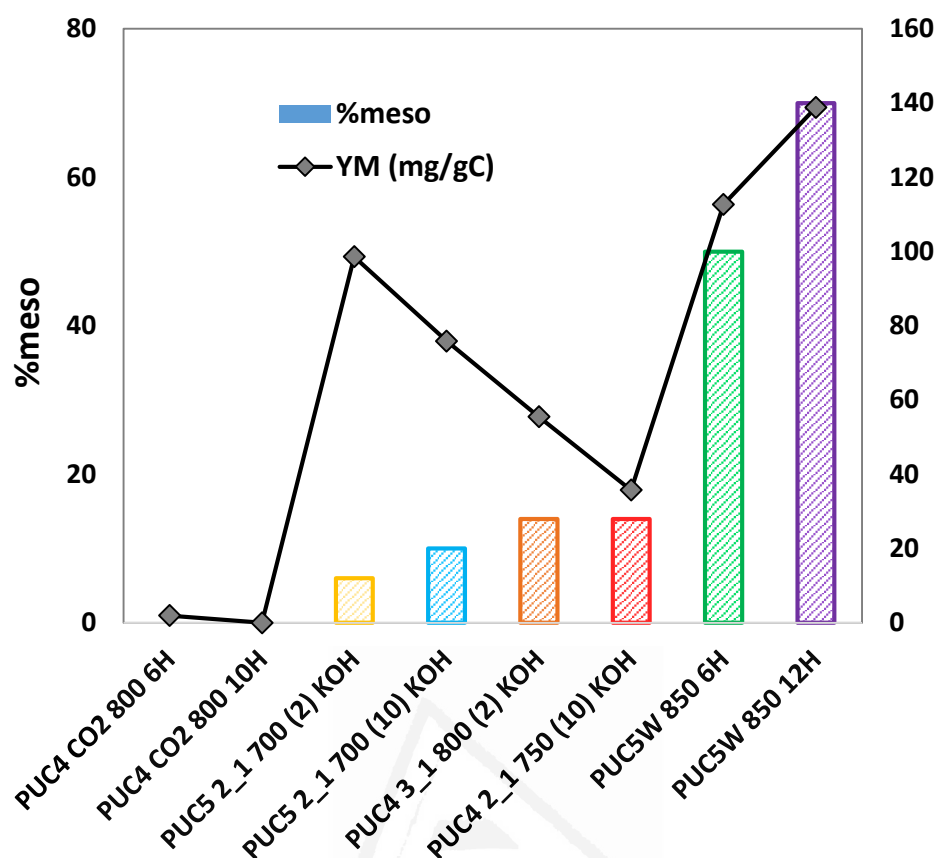


Figura 7.6. Representación de la adsorción de YM de cada muestra utilizada en relación el porcentaje de mesoporos.

La mejor explicación para este efecto radica en las características del YM. A la temperatura del análisis se trata de una sustancia líquida, si bien al tener una presión de vapor tan elevada es posible formar una corriente de gas. Debido a ello este gas tenderá a condensar, siendo posible que en poros más anchos el gas condense encontrándose en un estado cuasi líquido, pudiendo así llenarse la totalidad del volumen mesoporoso.

De esta forma se explica la tendencia encontrada durante el experimento, por un lado, los materiales microporosos adsorben más YM cuantos menos superficie contengan, pues aumenta el tamaño de los poros de un tamaño similar al diámetro del YM, que es donde realmente se adsorbe el YM en ellos, mientras que las muestras con mesoporos anchos adsorben bastante YM debido a la condensación del gas en los mismos.

Es posible, como se sugiere en algunos trabajos ¹⁹⁰, que la presencia de mesoporos favorezca la adsorción en los microporos, dada la mejoría en la difusión del YM, la cual propicia que sea capaz de ser adsorbido en porosidad en la cual de otra forma no tendría acceso por limitaciones estéricas.

Mientras que en las muestras mesoporosas, un desarrollo de la mesoporosidad se traduce en mayores capacidades de adsorción, si bien no es tan importante el volumen de mesoporos como la proporción o el tamaño de los mismos, como sugieren los resultados, ya que la muestra activada a 850°C durante 6h, posee mayor volumen de mesoporos pese a tener más microporos también, pero adsorbe menos que la muestra activada durante 12h, con algo menos de mesoporosidad, 0.32 frente a 0.29 cm³/g respectivamente.

Este efecto por lo tanto puede ser causado bien por la menor cantidad de microporos o menor relación meso/micro, o bien por el tamaño de los mesoporos presentes, que la isoterma sugiere que se da, dada la mayor inclinación y el ciclo de histéresis más pronunciado de la isoterma, o bien por ambas causas. Otro indicativo del tamaño y la distribución de tamaño de los poros de la muestra nos lo dan técnicas que aplican métodos de cálculo, tales como el BJH o DFT. Aplicando sendos métodos, BJH y NLDFT, se obtienen los siguientes perfiles de distribución de poros para las 2 muestras más mesoporosas:

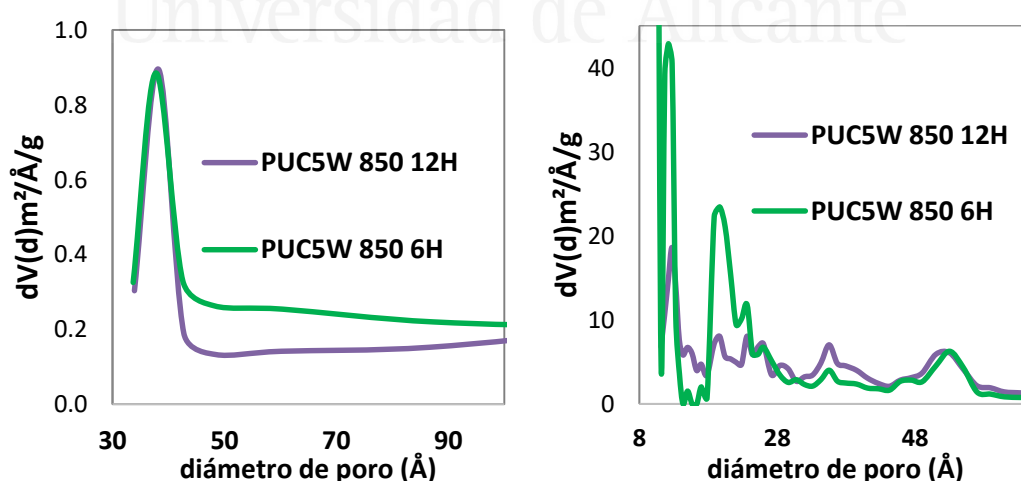


Figura 7.7. Representación de distribuciones de poro, método BJH (derecha) y DFT (izquierda), de las muestras activadas con vapor de agua.

Es cierto que en este trabajo se ha utilizado el método DFT ampliamente. Esto es así puesto que se ha hablado mayoritariamente de muestras muy microporosas. Sin embargo, es bien sabido que el método BJH es también adecuado para caracterizar la distribución de tamaño de los mesoporos, pues se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin, la cual utiliza un modelo de capilaridad aplicada a interfaces donde se forma un menisco, y dicha asunción sólo es correctamente aplicable en mesoporos y poros muy anchos.

Como se aprecia con ambos métodos, ambas muestras presentan una amplia proporción de poros sobre los 37Å, habiendo una mayor proporción de estos poros en la muestra activada durante 12h. Con el método DFT se aprecia un mayor desarrollo de microporos, tal y como indican también las isothermas y los cálculos de adsorción para la muestra activada durante 6h.

De forma que la única explicación posible en esta línea, es que el tamaño de los mesoporos resulta crucial a la hora de explicar la adsorción. Es probable que poros más amplios en torno a los 37Å permitan la condensación del YM en todo el volumen de mesoporos, mientras que en poros más estrechos esta no se consiga y gran cantidad de la muestra se mantenga formando monocapas. La mayor cantidad de poros de 37Å en la muestra activada durante 12h, pese a tener menor área superficial, es la única explicación plausible a los resultados obtenidos. Es probable que poros en torno a dicho diámetros tengan suficiente potencial de adsorción, y tamaño adecuado para que el YM condense, aumentando su densidad de forma que fuera posible adsorber mayores cantidades del mismo.

En cuanto a las cantidades adsorbidas, los materiales se sitúan en muy buenas posiciones con respecto a otros adsorbentes considerados como buenos para la adsorción de YM, obteniéndose valores casi iguales de adsorción para materiales impregnados con moléculas adsorbentes y mucho mayores que los materiales sin impregnación ¹⁸⁸. Sin embargo, llevar a cabo una comparación es engañosa pues los experimentos en la bibliografía suelen realizarse añadiendo un cierto grado de humedad, pues así se mejora la adsorción, y en este caso no se realizó por dificultades técnicas del montaje.

Dichos materiales suelen ser efectivos dado el aumento de las interacciones, generalmente se usan moléculas orgánicas grandes, que al no penetrar en los poros por imposibilidad de tamaño, hacen el área exterior de las partículas accesible una vez se anclan a ella, de forma que se obtienen resultados favorables, pese a que en algunos casos no se da dicho efecto dado que se taponan la porosidad existente y el balance neto es menor ¹⁹¹.

7.3. BIOCMPATIBILIDAD Y ADSORCIÓN DE MERCURIO EN CARBONES

ACTIVOS DERIVADOS DE ESPUMAS DE PU

7.3.1. Introducción

7.3.1.1. Toxicidad de mercurio

El mercurio en sus diversas formas presenta riesgos tanto para la salud humano, como el entorno medioambiental ^{192,193}. En su forma metálica sus aplicaciones han sido tradicionalmente muy numerosas, dadas sus excepcionales características. Se ha usado hasta hace pocos años en la preparación de amalgamas (se usaba en la extracción de oro), en los termómetros, diodos, lámparas, así como en implantes dentales, etc. Puesto que muchos de estos instrumentos se rompen con facilidad, son muy usuales los casos de contaminación de mercurio. Al encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente, y poseer una alta tensión superficial, su limpieza y recogida resultan muy complicada.

En su forma metálica, el mercurio resulta muy reactivo con la materia orgánica, formando multitud de compuestos organometálicos, los cuales suelen ser tóxicos y permeables a las membranas celulares. Además, posee una alta presión de vapor, por lo que su inhalación también presenta problemas de intoxicación. Es, de hecho, la forma más común de intoxicación ¹⁸⁶. Dada su alta afinidad por los grupos tioles, reacciona con proteínas con grupos sulfurados.

Por otro lado, su intoxicación en forma de sales inorgánicas, mayormente HgCl_2 , también presenta problemas ya que, actuando de forma similar al mercurio metálico, los cationes se enlazan a proteínas tioladas. Aunque en forma de sal no es capaz de alcanzar el torrente sanguíneo tan eficazmente dada la baja solubilidad,

es capaz de acumularse en los tejidos corporales y en los órganos bastante tiempo antes de ser excretado.

Por último, son los compuestos organometálicos, mayormente metilmercurio, los responsables de la mayoría de las intoxicaciones, principalmente a través de la ingesta de pescado, donde el mercurio se acumula en sus tejidos. Esta forma de mercurio se comporta a su vez muy similarmente al mercurio metálico en cuanto a la inhalación, y a su reactividad con proteínas tioladas.

Dados los problemas que presenta, resulta importante llevar a cabo estudios para ser capaces de contrarrestar sus efectos. Con esta idea surgen los materiales con capacidad de adsorción, que en muchos casos son consumidos por la población para eliminar de su cuerpo metales pesados y toxinas. La práctica de la ingesta de pastillas de carbón activo o pectinas es bastante usual en países de la Europa del este.

Pese a tratarse de un tratamiento en el cual se pretende adsorber sustancias a través del estómago, resulta bastante eficaz, dado que el estómago e intestino son filtros naturales del cuerpo, donde a su vez se lleva a cabo la limpieza de grandes cantidades de sangre diariamente¹⁹⁴. Dada su alta biocompatibilidad y la alta superficie de los materiales de carbón, estos son considerados como muy apropiados para esta aplicación.

7.3.1.2. Biocompatibilidad

Antes de utilizar algún material en humanos o animales hay que asegurar que los niveles de toxicidad del material sean lo suficientemente bajos. En el caso de esta aplicación, es necesario, por lo tanto, llevar a cabo pruebas para asegurar la biocompatibilidad de los materiales, pues la idea es su uso, ya sea por vía oral o por hemoperfusión, para la eliminación de toxinas o contaminantes como es el caso del mercurio.

La biocompatibilidad de los materiales de carbón es, en general, muy elevada. El cuerpo está compuesto esencialmente por moléculas con átomos de carbono, que se encuentran formando proteínas, lípidos y gran cantidad de

moléculas. Dada la baja reactividad de los materiales formados por carbón inorgánico, no hay peligro de que reaccionen con enzimas o se adhieran fuertemente a alguna proteína estructural de las células o interactúe con el ADN, puesto que estas estructuras también son poco reactivas. La única preocupación viene dada por el tamaño de las partículas y la respuesta inmune ante las mismas.

Por un lado, cuando las partículas son muy pequeñas, como es el caso de las nanopartículas, son capaces de traspasar las paredes de las células y penetrar en el interior de estas, causando daños, que podrían llegar a ser serios e incluso penetrar en el núcleo dañando el ADN de la célula. De hecho, muchas veces se recurre a la estrategia de funcionalizar la superficie del carbón con moléculas orgánicas, aumentando su biocompatibilidad ¹⁹⁵. Este efecto es conocido y por lo tanto los materiales que podrían producir este efecto, como nanopartículas de carbón activo, nanotubos, grafeno o fullerenos, son usados con precaución cuando el tamaño de sus partículas se encuentra en el rango de los nanomateriales, o bien cuando se ha llevado a cabo una funcionalización de su superficie de forma que ataquen objetivos específicos de la célula ¹⁹⁶.

La otra variable importante en la toxicidad de materiales de carbón es la dada por la respuesta inmune del sistema ante los mismos. Se han realizado multitud de estudios de los efectos en el sistema inmune de materiales de carbón ^{197, 198}. En ellos se concluye que el mayor problema de su uso viene dado cuando se utilizan nanotubos de carbono de pared múltiple, compuestos por sucesivas capas de nanotubos envolviendo unos a otros. Dado que estos materiales poseen una reactividad y una superficie mayor, por ser materiales formados por moléculas planas y con orbitales π con electrones desapareados, son capaces de interactuar en mayor medida y generar mayor respuesta en el sistema inmune.

Por lo tanto, tras esta revisión cabría esperar una muy baja toxicidad de los materiales de carbón activo, pues no poseen ninguna de las características citadas anteriormente que puedan constituir un riesgo. Por ello se llevaron a cabo experimentos para determinar la toxicidad de varios carbones activos, partiendo de diferentes precursores, para asegurar su posible uso en aplicaciones biomédicas.

7.3.2. Experimental

Se utilizaron carbones sintetizados y caracterizados previamente para llevar a cabo dichos experimentos, un material utilizado en el capítulo 6, activado en proporción 1:3 a 800°C utilizando una rampa de calentamiento de 20°C/min, y 2 materiales sintetizados por Mirian Elizabeth Casco ¹⁹⁹, procedentes de 2 residuos diferentes de petróleo, Tabla 2, con la idea de analizar si eran a su vez biológicamente compatibles.

A la hora de llevar a cabo la adsorción de mercurio, se utilizó una dispersión de carbón activo en agua con una concentración de 100mg carbón/L.

Tabla 7. 2. Características texturales de las muestras utilizadas

Muestra	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)	V_o (cm³/g)	V_{meso} (cm³/g)	V_{Meso} (%)
PU 800 (20)	3220	1.50	1.12	0.38	25
VR 4:1 800	3575	1.83	1.22	0.61	33
PY 4:1 800	3170	1.63	1.03	0.6	37

La realización de los experimentos fue llevada a cabo en la empresa Technologika en KIEV. En estudio de biocompatibilidad consistió en añadir el carbón a una disolución de células en suspensión, y contar las células muertas, las cuales aparecen coloreadas gracias a un tinte de azul de tripano, capaz de colorear las células muertas, pues no es permeable a las membranas celulares de las células vivas, pero una vez muertas los cambios en las membranas de las células hacen que se vuelva más permeable. Por otra parte, se realizó el mismo experimento añadiendo a su vez una disolución de cloruro de mercurio, para evaluar la mortalidad del mercurio en presencia del carbón y así comprobar que el material de carbón adsorbe cloruro de mercurio protegiendo a las células, un procedimiento muy utilizado en estudios de biocompatibilidad con materiales carbonosos ²⁰⁰.

Para ello se usaron células comerciales procedentes del colón de un paciente ya fallecido, unas células estándar para realizar ensayos clínicos. Las células se mantuvieron a 23°C durante 24h, en una disolución de suero fisiológico, añadiendo un dispersante para que las células no se aglomerasen y fuera más sencillo observarlas en el microscopio. Tras esto se añadía una dispersión del carbón y una disolución de cloruro de mercurio en el caso de realizar los experimentos de toxicidad. Se realizaban diferentes concentraciones tanto de carbón como de mercurio, para determinar la concentración a la que el mercurio resultaba mortal para las células.

Por último, se dejaba reaccionar durante 24h y se llevaba a cabo un recuento en el microscopio de las células que permanecía con vida. La técnica es algo subjetiva, pues depende en gran medida de la habilidad y la vista del operario. Además, no fue posible llevar a cabo recuentos de muchas células puesto que no es sencillo diferenciarlas unas de otras sólo por la posición, ni contar un gran número de las mismas. Por ello se realizaba un conteo de una zona específica donde hubiera una cantidad apreciable de células muertas, de forma que el resultado fuera en todo caso siempre al alza. A su vez, el tinte utilizado tenía cierta toxicidad para las células ²⁰¹, de forma que era necesario trabajar rápido, por lo que se realizaban conteos en zonas altamente pobladas, con unas 100 células por parcela, donde hubiera por lo menos 15 células coloreadas, de forma que el efecto de la mortandad del tinte fuera mínimo.

7.3.3. Resultados y discusión

Los resultados de la supervivencia celular en presencia del carbón, en función de la concentración de este se presenta en la Figura 7.6. Se observa que todos los carbones son totalmente biocompatibles, pues no hay células muertas prácticamente, ni siquiera utilizando concentraciones muy altas de carbón, pues las variaciones en el porcentaje de supervivencia son atribuibles a la tinción. Además, las variaciones, incluso son más elevadas a una menor concentración de carbono, por lo que se corresponderían con el error experimental de la técnica.

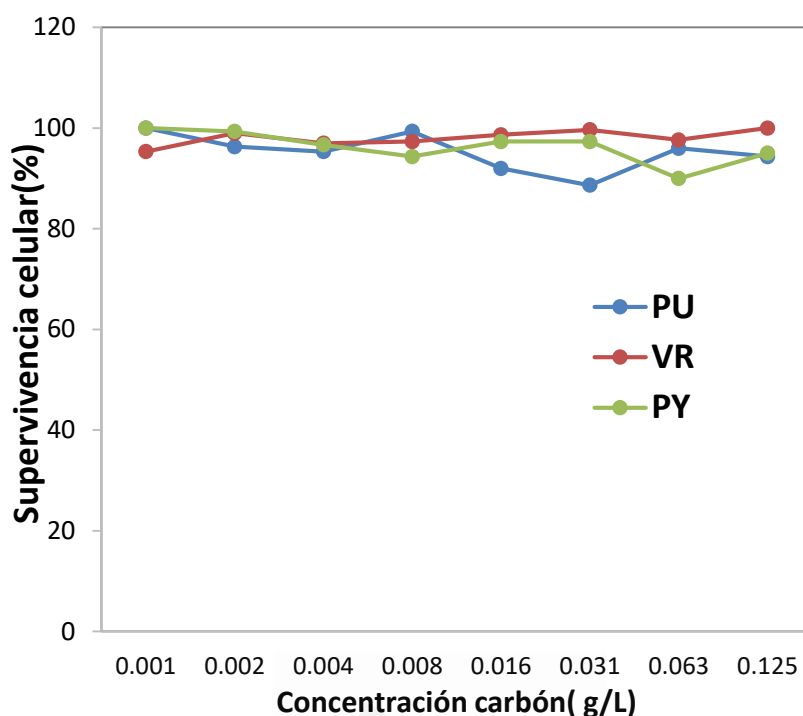


Figura 7.8. Porcentaje de supervivencia celular en función de la concentración de carbón añadida.

Por otro lado, la Figura 7.7 presenta el porcentaje de supervivencia de las células en presencia del carbón en función de la concentración de la disolución de HgCl_2 . También se ha añadido un blanco para determinar a partir de que concentración de HgCl_2 las células no sobreviven. Así, ha sido posible determinar que como mínimo, a partir de la concentración de $0,0082\text{mmol/g}$ de Hg , comienza a ser un ambiente tóxico para las células, y que en todos los casos el carbón mejora dicha supervivencia, pues las células comienzan a morir a concentraciones mayores.

Además, se observa que el carbón obtenido del PU como precursor, resulta ser el mejor en este caso, ya que la muerte celular se produce a concentraciones más elevadas. Este efecto puede ser causado por varios motivos, aunque no hay ninguno realmente claro, pues las otras 2 muestras poseen más mesoporos, en principio favorables a la adsorción en fase líquida, pues favorecen la difusión del adsorbato. Por otro lado, si la adsorción fuera debida a que se favorece un tamaño de poro más estrecho ya que así el potencial de adsorción es mayor, la tendencia si tendría sentido, pues el material de PU tiene aparentemente una porosidad más

estrecha, dato que se deriva de la forma de las isotermas y de tener una menor proporción de mesoporos que los otros materiales usados.

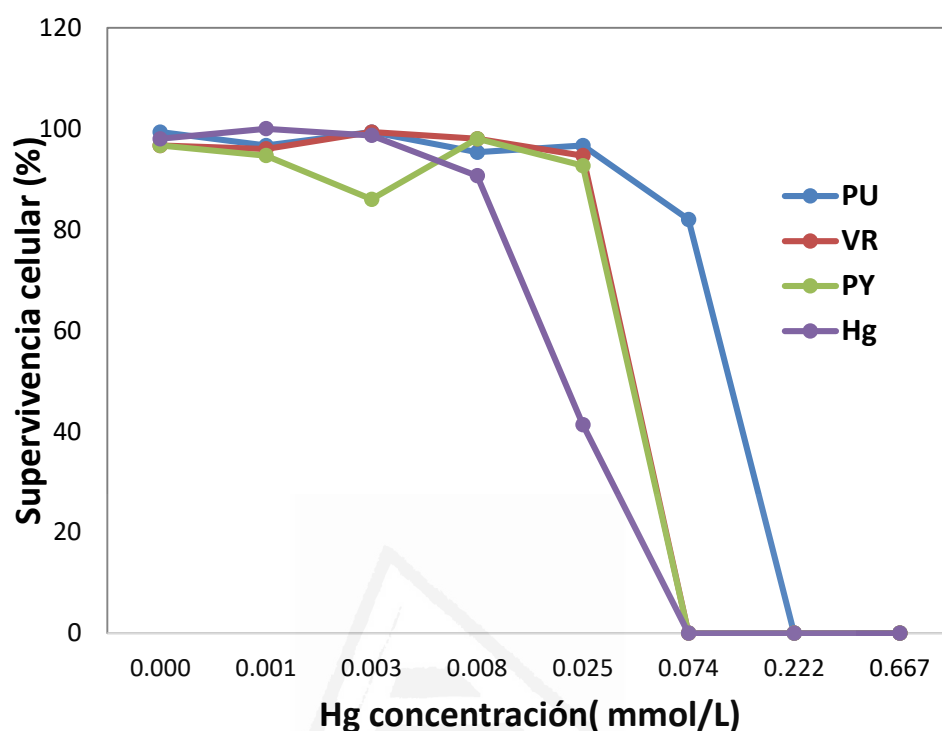


Figura 7.9. Porcentaje de supervivencia celular en función de la concentración de mercurio añadida.

Se realizaron algunas fotografías a las pruebas realizadas, donde se aprecia la coloración de las células muertas y el aspecto de las dispersiones de carbón, tanto en presencia como en ausencia de mercurio.

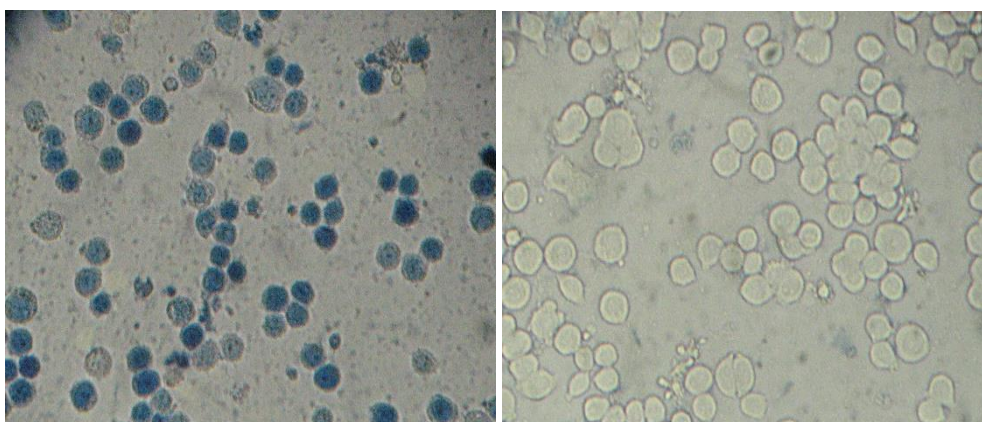


Figura 7.10. Imágenes del entorno celular en presencia de mercurio (izquierda) y la muestra control (derecha).

Se observa que el mercurio produce la coloración azulada, debido a que al estar muertas, la membrana de las células se vuelve permeable al tinte. Mientras que en la muestra control las células permanecen traslúcidas.

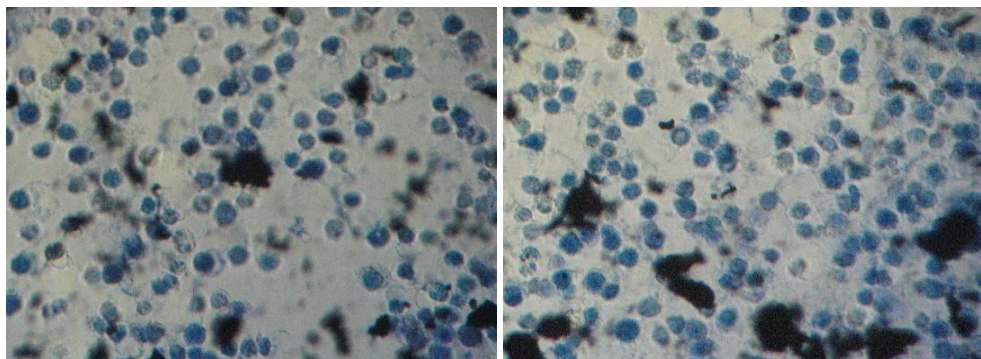


Figura 7.11. Imágenes del entorno celular en presencia de Mercurio al añadir PU (izquierda) y PY (derecha).

Por otro lado, se presentan imágenes del aspecto de los sistemas al añadir una disolución de mercurio lo bastante concentrada como para acabar con las células. Se aprecia de esta forma la presencia de partículas de carbón, así como las tonalidades de las células que han muerto.

7.3.4. Conclusiones

De este capítulo se extraen varias conclusiones. De los experimentos realizados se puede deducir que los carbones activos mesoporosos son los más aptos para llevar a cabo el proceso de adsorción de YM. Es muy posible que en dichos poros se produzca la condensación, dada la alta presión de vapor a temperatura ambiente, del YM en los poros, además de la mejoría en la difusión, que permite un mayor acceso del gas a los microporos y a los poros internos. Además, es el tamaño de los poros y la proporción de los mismos los parámetros más importantes, pues muestras con menos área superficial, pero con poros más anchos, adsorbe más que otras con más área, pero con unos mesoporos más pequeños. Las muestras mesoporosas resultaron además muy aptas para dicho proceso, obteniéndose valores muy elevados de adsorción.

Por otro lado, se observó que los materiales de carbón tanto derivados de residuo de petróleo, tanto de residuo de vacío (VR) de alquitrán de etileno (PY), como el del poliuretano (PU), son totalmente biocompatibles, al menos para las

células del intestino, las cuales son bastante representativas del resto de tejidos del cuerpo humano.

Por último, se vio que, al añadir cloruro de mercurio al sistema, los carbones adsorbían de forma que había un aumento en el rango de supervivencia de las células, además el carbón derivado del PU fue el más efectivo, efecto probablemente causado por poseer unos poros más estrecho que las otras muestras.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

GENERALES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

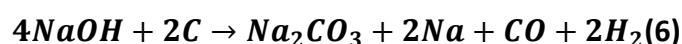
8. Conclusiones generales

En este capítulo se exponen a continuación las principales conclusiones de forma resumida, de las investigaciones llevadas a cabo durante esta tesis.

1. Los residuos procedentes de espuma de poliuretano son una fuente apta para la síntesis de carbones activos. Es posible además llevar a cabo diversos procesos de activación, tanto físicos como químicos para llevar a cabo las activaciones.
2. Las activaciones con Cloruro de Zinc son adecuadas para desarrollar carbones mesoporosos partiendo del PU, si bien para crear materiales muy activados, es necesario utilizar grandes cantidades y altas temperatura de activación. A su vez, al contrario de lo que podría intuirse, la adición de NaCl como aditivo al proceso, inhibe la actuación del activante y favorece más la formación de los microporos, lo cual está causado probablemente por el efecto del Sodio en la descomposición de las cadenas poliméricas, que impide la ruptura normal de las mismas por el cloruro de Zinc, de forma que no desempeña su papel con eficiencia.
3. Mediante activaciones con KOH se pueden sintetizar materiales con elevadas áreas superficiales y con micro/mesoporos, especialmente interesantes para llevar a cabo adsorción de CO₂. Se ha estudiado además la relación entre las condiciones de activación (cantidad de activante, rampa de calentamiento y temperatura de activación) y la porosidad generada en el material final.
4. A la hora de llevar a cabo la adsorción de CO₂ es necesario obtener un compromiso entre la anchura de los poros y la cantidad de los mismos. Pues a partir de cierto tamaño el CO₂ ni interactúa lo suficiente con el carbón, de forma que no llega a adsorberse. Así que son necesarios poros

estrechos donde el potencial de adsorción sea mayor, efecto que se acentúa al aumentar la temperatura del experimento.

5. Los materiales resultaron adsorber grandes cantidades de CO₂ llegando a alcanzar valores de 7.4 y 5mmol/g a 273 y 25°C, valores que se encuentran entre los más altos de la literatura, sobre todo a 25°C.
6. La adición de KCl al proceso de activación con KOH, mejora la formación de porosidad, consiguiendo aumentar las áreas específicas BET en torno a 500m²/g añadiendo una pequeña cantidad. Dicho efecto se debe a que se consigue formar una mezcla con la sal K₂CO₃, que de forma normal precipita inhibiendo el contacto del KOH con el carbón.
7. Se hicieron hipótesis sobre posibles reacciones que tenían lugar durante el proceso, mediante cálculos termodinámicos en equilibrio y los datos de las activaciones y el seguimiento de los gases de salida de la reacción. A su vez dados los diagramas de fases y el efecto del KCl, se concluyó que su eficacia radica en la capacidad para formar fases líquidas, con subproductos como el carbonato potásico, de forma que todo el sistema se vuelva más homogéneo.
8. Del mismo modo se estudió el efecto del NaCl en la activación con NaOH. Concluyendo que se da el mismo efecto, sólo que al estar las reacciones menos favorecidas, y no reaccionar el carbonato de sodio, se genera menos porosidad. También se conjeturó, dados los gases generados a cada temperatura, y los cálculos termodinámicos, que las reacciones más plausibles en dicho proceso son las 5 y 6.



9. Es posible llevar a cabo activaciones mediante vapor de agua, siendo más adecuadas para formar carbones activos mesoporosos. De nuevo se investigaron los efectos de varias condiciones de activación, como la temperatura de activación y de carbonización, así como el tiempo de la activación, y las repercusiones de dichos parámetros en el material final. Viéndose que con materiales carbonizados a 500°C y activados a partir de 850°C era posible sintetizar carbones activos muy mesoporosos.
10. Es también posible activar los materiales mediante CO₂, en cuyo caso se tiene a la formación de microporos, siendo posible sintetizar materiales capaces de funcionar como tamices moleculares para la separación de mezclas de gases. Las activaciones tienen igualmente un rendimiento similar al de las activaciones con vapor de agua. De nuevo se estudió el efecto de la temperatura, el tiempo y el flujo de CO₂ en el desarrollo de la porosidad final de los materiales.
11. Llevamos a cabo una degradación forzada del material de partida, dejándolo 3 meses en la estufa a 75°C para imitar la degradación de varios años, y se activaron de la misma forma que los precursores sin degradar, mediante vapor de agua y CO₂, para comprobar que era posible llevarlo a cabo. Dando como resultado que las mismas activaciones eran posibles, si bien se daban ciertas diferencias, que hacían que estos materiales generaran mayor porosidad que el material sin degradar.
12. Varios de los materiales obtenidos mediante activaciones físicas fueron probados como posibles tamices moleculares para separar el metano del CO₂. Como resultado se obtuvieron 2 tamices moleculares capaces de llevar a cabo la separación con gran eficiencia, ambos materiales activados

utilizando las mismas condiciones, salvo que uno de los precursores había sido previamente degradado. Dicho residuo adsorbe más CO_2 , y pese a tener unos poros más anchos, es capaz de impedir la entrada del metano debido a una mayor presencia de heteroátomos de oxígeno en superficie, los cuales se sabe desfavorecen la interacción del metano con el carbón.

13. Testamos la capacidad de una variedad de materiales activados de PU para la adsorción de Yodometano en régimen dinámico, dando como resultado que es la presencia de mesoporos anchos, lo que favorece la adsorción, tanto por la condensación en dichos poros de las moléculas de adsorbato como por la mejoría en la difusión hacia los microporos del mismo.
14. Por último, se estudió la biocompatibilidad de los carbones activos, tanto de los derivados de PU como otros 2 residuos de petróleo, procedentes de residuo de vacío (VR) y de alquitranes de etileno (PY), dando como resultado que los materiales son totalmente biocompatibles con células del intestino humano. Además, se vio que eran materiales capaces de incrementar la supervivencia de las células en contacto con una disolución de cloruro de Mercurio, en concreto el precursor de PU resultó ser el más eficaz, hecho producido probablemente por una porosidad más estrecha que propicia una mayor adsorción de la sal de mercurio.
15. Pese a que son necesarios más estudios para corroborar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, puede deducirse de los resultados que es posible sintetizar materiales a partir de espumas de PU mediante gran variedad de métodos, con gran interés y aplicaciones en áreas muy variadas, tales como la adsorción y separación de gases y aplicaciones biomédicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Harry Marsh, Francisco Rodríguez Reinoso. Activated carbon. 1ª Edición. Reino Unido:Elsevier; 2006.
2. Berger, A. H. Bhowan, A. S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*. **4**, 562–567 (2011).
3. Burtch, N. C., Jasuja, H. Walton, K. S. Water stability and adsorption in metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **114**, 10575–10612 (2014).
4. Ioannidou, O. Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11**, 1966–2005 (2007).
5. Avenue, M. Carbon adsorbents from petroleum residues. *Carbon*. **29**, 865-869 (1991).
6. Donnet, J. B. Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites. *Carbon*. **20**, 267–282 (1982).
7. Gao, F. The future prospect of polymer nanocomposites in reinforcement application. *E-Polymers*. **4**, 1–7 (2002).
8. Santamaría-Ramírez, R. Influence of pressure variations on the formation and development of mesophase in a petroleum residue. *Carbon*. **37**, 445–455 (1999).
9. Fritz, H. Microporous carbons and their characterization:The present state of art. *Carbon*. **28**, 1-6 (1990).
10. Rodríguez-Reinoso, F. Activated carbons from lignocellulosic material by chemical and / or physical activation: An overview. *Carbon*. **30**, 1111-1118 (1992).
11. http://www.ltr.ethz.ch/en/research/green_chemistry.html. Última consulta 01/10/2019
12. Ehrburger, P., Lahaye, J. Wozniak, E. Effect of carbonization on the porosity of beechwood. *Carbon*. **20**, 433–439 (1982).
13. Franklin, R. E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proc. R. Soc. London*. **209**, 196–218 (1951).
14. Thommes, M. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*. **87**, 1051–1069 (2015).
15. Valizadeh, S., Younesi, H. Bahramifar, N. Highly mesoporous K₂CO₃ and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: Batch and fixed-bed column adsorption process. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **6**, 1–13 (2016).
16. Cracknell, R. F., Gordon, P. Gubbins, K. E. Influence of Pore Geometry. *J. Phys. Chem.* **97**, 494–499 (1993).
17. Peters, A. W., Flank, W. H., Davis, B. H. The History of Petroleum Cracking in the 20th Century. *Innovations in Industrial and Engineering Chemistry*. **1000**, 103-187

(2008).

18. Castro, M. M., Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M. Rodríguez-Reinoso, F. Hydrogen adsorption on KOH activated carbons from mesophase pitch containing Si, B, Ti or Fe. *Carbon*. **48**, 636–644 (2010).
19. Silvestre-Albero, J. Rodríguez-Reinoso, F. Novel Carbon Materials for CO₂ Adsorption. *Nov. Carbon Adsorbents*. **19**, 583–603 (2012).
20. www.plasticseurope.de/informations. Último acceso 01/10/2019.
21. Yang, W. Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Foam Wastes. *Procedia Environ. Sci.* **16**, 167–175 (2012).
22. László, K., Bóta, A., Nagy, L. G. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. *Carbon*. **38**, 1965–1976 (2000).
23. Silvestre-Albero, A. Novel synthesis of a micro-mesoporous nitrogen-doped nanostructured carbon from polyaniline. *Microporous Mesoporous Mater.* **218**, 199–205 (2015).
24. Lian, F., Xing, B., Zhu, L. Comparative study on composition, structure, and adsorption behavior of activated carbons derived from different synthetic waste polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **360**, 725–730 (2011).
25. Cruz, O. F., Silvestre-albero, J., Casco, M. E., Hotza, D., Rambo, C. R. Activated nanocarbons produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of Amazonian fruit waste for methane storage. *Mater. Chem. Phys.* **216**, 42–46 (2018).
26. Guo, S. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 8443–8449 (2009).
27. Kan, Y., Yue, Q., Gao, B. Li, Q. Preparation of epoxy resin-based activated carbons from waste printed circuit boards by steam activation. *Mater. Lett.* **159**, 443–446 (2015).
28. Molina-Sabio, M., González, M. T., Rodríguez-Reinoso, F. Sepúlveda-Escribano, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*. **34**, 505–509 (1996).
29. Rodríguez-Reinoso, F. Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*. **30**, 1111–1118 (1992).
30. Khalili, N. R., Campbell, M., Sandi, G. Golaś, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon*. **38**, 1905–1915 (2000).
31. Zhang, X., Li, W. Lu, A. Designed porous carbon materials for efficient CO₂ adsorption and separation. *New Carbon Mater.* **30**, 481–501 (2015).
32. Raymundo-Piñero, E. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. *Carbon*. **43**, 786–795 (2005).
33. Lillo-Ródenas, M. ., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. *Carbon*. **41**, 267–275 (2003).

34. Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L. Changhou, L. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*. **43**, 2295–2301 (2005).
35. Modak, A. Bhaumik, A. Porous carbon derived via KOH activation of a hypercrosslinked porous organic polymer for efficient CO₂, CH₄, H₂ adsorptions and high CO₂/N₂ selectivity. *J. Solid State Chem.* **232**, 157–162 (2015).
36. Park, S.-J. Jung, W.-Y. Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor. *J. Colloid Interface Sci.* **250**, 93–98 (2002).
37. Fierro, V., Torné-Fernández, V. Celzard, A. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *COPS-7 Charact. Porous Solids VII* **160**, 607–614 (2007).
38. Ello, A. S., De Souza, L. K. C., Trokourey, A. Jaroniec, M. Development of microporous carbons for CO₂ capture by KOH activation of African palm shells. *J. CO₂ Util.* **2**, 35–38 (2013).
39. Lozano-Castelló, D., Calo, J. M., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*. **45**, 2529–2536 (2007).
40. Lu, C., Xu, S. Liu, C. The role of K₂CO₃ during the chemical activation of petroleum coke with KOH. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **87**, 282–287 (2010).
41. Terakado, O., Yanase, H. Hirasawa, M. Pyrolysis treatment of waste polyurethane foam in the presence of metallic compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **108**, 130–135 (2014).
42. Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Caturla, F. Sellés, M. J. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*. **34**, 457–462 (1996).
43. Oliveira, L. C. A. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *J. Hazard. Mater.* **165**, 87–94 (2009).
44. Huang, Y., Liu, Z. Zhao, G. *Reaction process for ZnCl₂ activation of phenol liquefied wood fibers.* *RSC Advances*. **6**, 78909–78917 (2016).
45. El-sai, N., Ali, M. M. S. Girgis, B. S. Evaluation and Modeling of High Surface Area Activated Carbon from Date Frond and Application on Some Pollutants. *International Journal of Computational Engineering Research*. **4**, 70–78 (2014).
46. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A. Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **89**, 143–151 (2010).
47. Wilcox, J. Carbon Capture Using Amine-modified Carbon Nanotubes. *Energy Fuels*. **26**, 2497–2504 (2012).
48. Feng, Y., Yang, W., Wang, N., Chu, W. Liu, D. Effect of nitrogen-containing groups on methane adsorption behaviors of carbon spheres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **107**, 204–210 (2014).
49. Figueiredo, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. *J. Mater. Chem.* **1**, 9351–9364 (2013).

50. Hao, S., Wen, J., Yu, X. Chu, W. Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals. *Appl. Surf. Sci.* **264**, 433–442 (2013).
51. ASM International. Advanced Materials and Processes. *Adv. Mater. Process.* **174**, 605–609 (2016).
52. Wickstrom, E. Single-Wall Carbon Nanotube Nanobomb Agents for Killing Breast Cancer Cells. *NanoBiotechnology.* **1**, 113-139 (2016).
53. Zhao, P. Uniform mesoporous carbon as a carrier for poorly water soluble drug and its cytotoxicity study. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **80**, 535–543 (2012).
54. https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/. Último acceso 01/10/2019
55. Stips, A., Macias, D., Coughlan, C., Garcia-Gorriz, E. Liang, X. S. On the causal structure between CO₂ and global temperature. *Sci. Rep.* **6**, 21691 (2016).
56. Stanhill, G. Moreshet, S. Global radiation climate changes in Israel. *Climatic Change.* **22**, 121-138 (1992).
57. Yang, X. Quantifying the interactive impacts of global dimming and warming on wheat yield and water use in China. *Agric. For. Meteorol.* **182–183**, 342–351 (2013).
58. Mohamed, A. R., Mohammadi, M. Darzi, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 1591–1599 (2010).
59. Cohen, S. Stanhill, G. - Widespread Surface Solar Radiation Changes and Their Effects: Dimming and Brightening. En: Letcher, M. Climate change, 2ª Edición, Elsevier, 2016 p. 491–511.
60. Wang, X. The correlation between GNSS-derived precipitable water vapor and sea surface temperature and its responses to El Niño–Southern Oscillation. *Remote Sens. Environ.* **216**, 1–12 (2018).
61. Trenberth, K. El Niño Southern Oscillation (ENSO). En: Glynn, W. Coral Reefs of the Eastern Tropical Pacific, 1ª Edición, Springer, 2017 p. 85-106.
62. Fuchs, R. Modelling the impact of a La Niña event on a South West Pacific Lagoon. *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 1596–1613 (2012).
63. Niedzielski, T. Chapter Two - El Niño/Southern Oscillation and Selected Environmental Consequences. in (ed. DMOWSKA, R. B. T.-A. in G.) **55**, 77–122 (Elsevier, 2014).
64. Liang, Z., Fu, K., Idem, R. Tontiwachwuthikul, P. Review on current advances, future challenges and consideration issues for post-combustion CO₂ capture using amine-based absorbents. *Chinese J. Chem. Eng.* **24**, 278–288 (2016).
65. Lee, S.-Y. Park, S.-J. Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **389**, 230–5 (2013).
66. Wickramaratne, N. P. Jaroniec, M. Importance of small micropores in CO₂ capture by phenolic resin-based activated carbon spheres. *J. Mater. Chem.* **1**, 112–116 (2013).
67. Li, Q. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-

- dimensional mesostructures for CO₂ capture. *Nano Res.* **3**, 632–642 (2010).
68. Tian, T. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake. *Nat. Mater.* **17**, 174–179 (2018).
 69. Mohamed, A. R., Mohammadi, M. Darzi, G. N. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14**, 1591–1599 (2010).
 70. Dubinin, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon.* **27**, 457–467 (1989).
 71. Ravikovitch, P. I. Neimark, A. V. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **187–188**, 11–21 (2001).
 72. Emmett, P. H. Gases i n Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
 73. Nguyen, C. Do, D. D. Adsorption of supercritical gases in porous media: Determination of micropore size distribution. *J. Phys. Chem.* **103**, 6900–6908 (1999).
 74. Lee, D., Zhang, C., Wei, C., Ashfeld, B. L. Gao, H. Hierarchically porous materials via assembly of nitrogen-rich polymer nanoparticles for efficient and selective CO₂ capture. *J. Mater. Chem.* **1**, 14862–14867 (2013).
 75. Gómez-Gualdrón, D. A., Moghadam, P. Z., Hupp, J. T., Farha, O. K. Snurr, R. Q. Application of Consistency Criteria to Calculate BET Areas of Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 215–224 (2016).
 76. Bering, B. P., Dubinin, M. M. Serpinsky, V. V. Theory of volume filling for vapor adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 378–393 (1966).
 77. Ma, X., Li, Y., Cao, M. Hu, C. A novel activating strategy to achieve highly porous carbon monoliths for CO₂ capture. *J. Mater. Chem.* **2**, 4819–4826 (2014).
 78. Cao, Y. Hierarchical porous activated carbon for supercapacitor derived from corn stalk core by potassium hydroxide activation. *Electrochim.* **212**, 839–847 (2016).
 79. Afonso, R., Gales, L. Mendes, A. A surface thermodynamics approach to modelling single-file adsorption in ultramicroporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **225**, 543–551 (2016).
 80. Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M. S., Watanabe, F. Matsuda, H. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Appl. Therm. Eng.* **28**, 865–871 (2008).
 81. Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L. Suhas. Comparison of the Dubinin-Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins. *Carbon.* **48**, 4162–4169 (2010).
 82. Landers, J., Gor, G. Y. Neimark, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **437**, 3–32 (2013).

83. Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I. Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*. **47**, 1617–1628 (2009).
84. Álvarez-Gutiérrez, N., Gil, M. V., Rubiera, F. Pevida, C. Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations. *Chem. Eng. J.* **307**, 249–257 (2017).
85. Denoyel, R., Rouquerol, F. Rouquerol, J. Adsorption by carbons. 1ª Edición. Elsevier. **12**, 273–297 (2008).
86. Sheng, E., Sutherland, I., Bradley, R. H. Freakley, P. K. Heat of immersion calorimetry studies of carbon blacks. *Mater. Chem. Phys.* **50**, 25–30 (1997).
87. Silvestre-Albero, J., Gómez de Salazar, C., Sepúlveda-Escribano, A. Rodríguez-Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **187–188**, 151–165 (2001).
88. Martínez-Escandell, M., De Castro, M. M., Molina-Sabio, M. Rodríguez-Reinoso, F. KOH activation of carbon materials obtained from the pyrolysis of ethylene tar at different temperatures. *Fuel Process. Technol.* **106**, 402–407 (2013).
89. Zhang, W. On the cycling stability of the supercapacitive performance of activated carbon in KOH and H₂SO₄ electrolytes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **511**, 294–302 (2016).
90. Lee, D., Zhang, C., Wei, C., Ashfeld, B. L. Gao, H. Hierarchically porous materials via assembly of nitrogen-rich polymer nanoparticles for efficient and selective CO₂ capture. *J. Mater. Chem.* **1**, 14862–14867 (2013).
91. Terzyk, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **177**, 23–45 (2001).
92. Hao, S., Wen, J., Yu, X. Chu, W. Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals. *Appl. Surf. Sci.* **264**, 433–442 (2013).
93. Wu, F. C., Tseng, R. L. Juang, R. S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Sep. Purif. Technol.* **47**, 10–19 (2005).
94. Wang, B., Qiu, J., Feng, H., Sakai, E. Komiyama, T. KOH-activated nitrogen doped porous carbon nanowires with superior performance in supercapacitors. *Electrochim. Acta* **190**, 229–239 (2016).
95. Junior, O. F. C. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. Universidad tecnológica federal de Paraná, Brasil, Trabajo de fin de máster en ingeniería mecánica de materiales, (2010).
96. Chen, R. Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **67**, 713–724 (2017).
97. Yorgun, S., Vural, N. Demiral, H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation. *Microporous Mesoporous Mater.* **122**, 189–194 (2009).

98. Zyoud, A., Nassar, H. N. I., El-Hamouz, A. Hilal, H. S. Solid olive waste in environmental cleanup: Enhanced nitrite ion removal by ZnCl₂-activated carbon. *J. Environ. Manage.* **152**, 27–35 (2015).
99. Uysal, T., Duman, G., Onal, Y., Yasa, I. Yanik, J. Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **108**, 47–55 (2014).
100. Alaya, M. N., Hourieh, M. A., Youssef, A. M. El-Sejarah, F. Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones by Chemical and Physical Activation. *Adsorpt. Sci. Technol.* **18**, 27–42 (2000).
101. Rangari, P. J. Chavan, P. A Review on Preparation of Activated Carbon from Coconut Shell. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* **6**, 5829–5849 (2017).
102. Üner, O., Geçgel, Ü. Bayrak, Y. Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride. *Arab. J. Chem.* (2015).
103. Kim, C. Self-sustained thin Webs consisting of porous carbon nanofibers for supercapacitors via the electrospinning of polyacrylonitrile solutions containing zinc chloride. *Adv. Mater.* **19**, 2341–2346 (2007).
104. Moroi, G. Ciobanu, C. Aspects of polyesterurethane interaction with metallic ions. III. Thermal behavior of polyurethane interaction products with iron and chromium ions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**, 87–98 (2003).
105. Moroi, G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **71**, 485–500 (2004).
106. Moroi, G., Ciobanu, C., Costea, E., Blbă, N. Palamaru, I. Aspects of polyesterurethanes interaction with metallic ions. I. Influence of sodium cations on thermal behavior of some aliphatic linear polyesters. *Thermochim. Acta* **291**, 95–99 (1997).
107. Huang, Y., Ma, E. Zhao, G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Ind. Crops Prod.* **69**, 447–455 (2015).
108. Tseng, R. L. Tseng, S. K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *J. Colloid Interface Sci.* **287**, 428–437 (2005).
109. Zhao, W., Fierro, V., Fernández-Huerta, N., Izquierdo, M. T. Celzard, A. Impact of synthesis conditions of KOH activated carbons on their hydrogen storage capacities. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 14278–14284 (2012).
110. Deng, S. Superior CO₂ adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. *Chem. Eng. J.* **253**, 46–54 (2014).
111. Chao, Ge., Highly Selective CO₂ Capture on Waste Polyurethane Foam-Based Activated Carbon. *Processes.* **7**, 592 (2019).
112. Ge, C., Song, J., Qin, Z., Wang, J. Fan, W. Polyurethane Foam-Based Ultramicroporous Carbons for CO₂ Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 18849–

18859 (2016).

113. Lillo-Ródenas, M. A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. in *Carbon* **42**, 1365–1369 (2004).
114. Król, M., Gryglewicz, G. MacHnikowski, J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials-Effect of carbonization degree. *Fuel Process. Technol.* **92**, 158–165 (2011).
115. Garrido, M. A. Font, R. Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **113**, 202–215 (2015).
116. Jomaa, G., Goblet, P., Coquelet, C. Morlot, V. Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta* **612**, 10–18 (2015).
117. Herrera, M., Wilhelm, M., Matuschek, G. Kettrup, A. Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58–59**, 173–188 (2001).
118. Garrido, J. Use of N₂ VS CO₂ in the characterization of activated carbons. *Langmuir*. **3**, 76-81 (1987).
119. Feng, Y., Yang, W., Wang, N., Chu, W. Liu, D. Effect of nitrogen-containing groups on methane adsorption behaviors of carbon spheres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **107**, 204–210 (2014).
120. Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A. R. Ng, E. P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous Mesoporous Mater.* **197**, 316–323 (2014).
121. Castillejos-López, E., Bachiller-Baeza, B., Guerrero-Ruiz, A. Rodríguez-Ramos, I. An immersion calorimetric study of the interactions between some organic molecules and functionalized carbon nanotube surfaces. *Thermochim.* **567**, 107–111 (2013).
122. Madani, S. H. Pore size distributions derived from adsorption isotherms, immersion calorimetry, and isosteric heats: A comparative study. *Carbon*. **96**, 1106–1113 (2016).
123. Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Rodríguez-Reinoso, F. Thommes, M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon*. **50**, 3128–3133 (2012).
124. Xu, F. Ultrafast room temperature synthesis of GrO@HKUST-1 composites with high CO₂ adsorption capacity and CO₂/N₂ adsorption selectivity. *Chem. Eng. J.* **303**, 231–237 (2016).
125. Nandi, M. Unprecedented CO₂ uptake over highly porous N-doped activated carbon monoliths prepared by physical activation. *Chem. Commun.* **48**, 10283–10285 (2012).
126. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A. Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **89**, 143–151 (2010).

127. Acosta, R., Fierro, V., Martinez de Yuso, A., Nabarlitz, D. Celzard, A. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere* **149**, 168–176 (2016).
128. Torrellas, S. Á. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **279**, 788–798 (2015).
129. Rios, R. V. R. A., Martínez-Escandell, M., Molina-Sabio, M. Rodríguez-Reinoso, F. Carbon foam prepared by pyrolysis of olive stones under steam. *Carbon*. **44**, 1448–1454 (2006).
130. Bratek, W. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **100**, 192–198 (2013).
131. Uçar, S., Erdem, M., Tay, T. Karagöz, S. Removal of lead (II) and nickel (II) ions from aqueous solution using activated carbon prepared from rapeseed oil cake by Na₂CO₃ activation. *Clean Technol. Environ. Policy* **17**, 747–756 (2015).
132. Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M. Hameed, B. H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **138**, 279–285 (2017).
133. Wang, X., Zhu, N., Xu, J. Yin, B. Preparation of activated carbons from wet activated sludge by direct chemical activation. *Water Sci. Technol.* **59**, 2387–2394 (2009).
134. Tawalbeh, M., A. Allawzi, M. Munther I., K. Production of Activated Carbon from Jojoba Seed Residue by Chemical Activation Residue Using a Static Bed Reactor. *J. Appl. Sci.* **5**, 482–487 (2009).
135. Okman, I., Karagöz, S., Tay, T. Erdem, M. Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. *Appl. Surf. Sci.* **293**, 138–142 (2014).
136. Esther, B., Jimoh, A., Yahya, M. D. Manase, A. Activated carbon prepared from Shea Butter Husk by Box-Behnken Box response surface methodology. *Res.J.chem.sci.* **9**, 1–10 (2019).
137. Otowa, T., Tanibata, R. Itoh, M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: High-surface-area active carbon. *Gas Sep. Purif.* **7**, 241–245 (1993).
138. Kikuchi, K., Yamashita, R. Sakuragawa, S. Effects of Activation with CO₂/KOH on the Pore Structures of Coffee Grounds-derived Carbon. *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **37**, 557–562 (2014).
139. Zhang, J., Gao, J., Chen, Y., Hao, X. Jin, X. Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. *Results Phys.* **7**, 1628–1633 (2017).
140. Lillo-Ródenas, M. A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*. **42**, 1365–1369 (2004).
141. Wu, F.-C. Tseng, R.-L. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1256–1267 (2008).

142. Pezoti, O. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.* **288**, 778–788 (2016).
143. Xie, Y., Zhang, W. NaOH activation of petroleum coke: effect of hydroxide content on pore structure and electrochemical performances. *Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology*. **17**, 732–737 (2009).
144. Yue, Z., Economy, J. Bordson, G. Preparation and characterization of NaOH-activated carbons from phenolic resin. *J. Mater. Chem.* **16**, 1456–1461 (2006).
145. Torne, V., Mari, J., Montane, D. Fierro, V. Statistical Optimization of the Synthesis of Highly Microporous Carbons by Chemical Activation of Kraft Lignin with NaOH. *J. Chem. Eng. Data*. **54**, 2216–2221 (2009).
146. Mitani, S. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor. *Journal of Power Sources*. **133**, 298–301 (2004).
147. Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. *Carbon*. **39**, 741–749 (2001).
148. Moon, S. Y., Kim, M. S., Hahm, H. S. Lim, Y. S. Preparation of Activated Carbon Fibers by Chemical Activation Method with Hydroxides. *Mater. Sci. Forum* **510–511**, 750–753 (2006).
149. Perrin, A. NaOH activation of anthracites: Effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*. **42**, 2855–2866 (2004).
150. Norouzi, S. Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste. *Bioresour. Technol.* **258**, 48–56 (2018).
151. Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃. *Bioresour. Technol.* **98**, 145–149 (2007).
152. Yaokawa, J., Oikawa, K., Anzai, K. Thermodynamic assessment of the KCl-K₂CO₃-NaCl-Na₂CO₃ system. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **31**, 155–163 (2007).
153. Kalijadis, A. M., Vukčević, M. M., Jovanović, Z. M., Laušević, Z. V., Laušević, M. D. Characterisation of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. *J. Serbian Chem. Soc.* **76**, 757–768 (2011).
154. Figueiredo, J., Pereira, M. F., Freitas, M. M. Órfão, J. J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. **37**, 1379–1389 (1999).
155. Plaza-Recobert, M., Trautwein, G., Pérez-Cadenas, M., Alcañiz-Monge, J. Superactivated carbons by CO₂ activation of loquat stones. *Fuel Process. Technol.* **159**, 345–352 (2017).
156. Álvarez-Gutiérrez, N., Gil, M. V., Rubiera, F., Pevida, C. Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons. *Fuel Process. Technol.* **142**, 361–369 (2016).

157. Teng, H., Ho, J. -a. ,Hsu, Y.-F. Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation—Influence of coal oxidation. *Carbon N. Y.* **35**, 275–283 (1997).
158. San Miguel, G., Fowler, G. D. ,Sollars, C. J. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon N. Y.* **41**, 1009–1016 (2003).
159. Wongcharee, S., Aravinthan, V., Erdei, L. Sanongraj, W. Mesoporous activated carbon prepared from macadamia nut shell waste by carbon dioxide activation: Comparative characterisation and study of methylene blue removal from aqueous solution. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **13**, 1–16 (2018).
160. Long, F. J.; Sykes, K. W. The mechanism of the steam-carbon reaction. *Proceedings of the Royal Society of London.* **193**, 377-399 (1948).
161. Olorundare, O. F., Msagati, T. A. M., Krause, R. W. M., Okonkwo, J. O. ,Mamba, B. B. Steam activation, characterisation and adsorption studies of activated carbon from maize tassels. *Chem. Ecol.* **30**, 473–490 (2014).
162. Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F. ,Chambat, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour. Technol.* **100**, 292–298 (2009).
163. Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O. ,Bellat, J. P. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82**, 70–77 (2008).
164. Zhang, W.-F., Cao, G.-P., Ding, Y.-Z. ,Yang, Y.-S. Effect of pretreatment process on physical activation performance of petroleum coke. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **23**, 697-702 (2007).
165. Gergova, K., Eser, S. ,Schobert, H. H. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Anthracite. 661–668 (1993). doi:10.1021/ef00041a016
166. Rodriguez-Reinoso, F. Silvestre-Albero, J. Activated Carbon and Adsorption, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 1-14 (2016).
167. László, K., Tombácz, E. ,Josepovits, K. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon N. Y.* **39**, 1217–1228 (2001).
168. Cansado, I. P. P., Carrott, M. R. ,Carrott, P. J. M. Influence of degassing temperature on the performance of carbon molecular sieves for separations involving O₂, N₂, CO₂, and CH₄. *Energy and Fuels* **20**, 766–770 (2006).
169. Kapoor, A. ,Yang, R. T. Kinetic separation of methane—carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 1723–1733 (1989).
170. Wahby, A. High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO₂ adsorption. *ChemSusChem.* **3**, 974–981 (2010).
171. Sircar, S., Golden, T. C. ,Rao, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon.* **34**, 1–12 (1996).
172. Saha, D., Nelson, K., Chen, J., Lu, Y. ,Ozcan, S. Adsorption of CO₂ , CH₄ , and N₂ in Micro-Mesoporous Nanographene: A Comparative Study. *J. Chem. Eng. Data.* **60**,

2636–2645 (2015).

173. Olajosy, A., Gawdzik, A., Budner, Z., Dula, J. Methane separation from coal mine methane gas by vacuum pressure swing adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.* **81**, 474–482 (2003).
174. Neuvonen, P. J., Olkkola, K. T. Toxicology Management Review Role of Single and Repeated Doses Intoxications. *Med. Toxicol. Adverse Drug. Exp.* **58**, 33–58 (1988).
175. Christophersen, A. B., Levin, D., Hoegberg, L. C. G., Angelo, H. R., Kampmann, J. P. Activated charcoal alone or after gastric lavage: A simulated large paracetamol intoxication. *Br. J. Clin. Pharmacol.* **53**, 312–317 (2002).
176. Kim, T. W. *et al.* Structurally ordered mesoporous carbon nanoparticles as transmembrane delivery vehicle in human cancer cells. *Nano Lett.* **8**, 3724–3727 (2008).
177. Yang, Q. *et al.* A clinical study on regional lymphatic chemotherapy using an activated carbon nanoparticle-epirubicin in patients with breast cancer. *Tumour Biol.* **33**, 2341–2348 (2012).
178. Miriyala, N., Ouyang, D., Perrie, Y., Lowry, D. Kirby, D. J. Activated carbon as a carrier for amorphous drug delivery: Effect of drug characteristics and carrier wettability. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* **115**, 197–205 (2017).
179. Moon, H. K., Lee, S. H., Choi, H. C. In vivo near-infrared mediated tumor destruction by photothermal effect of carbon nanotubes. *ACS Nano* **3**, 3707–3713 (2009).
180. Cherukuri, P. *et al.* Mammalian pharmacokinetics of carbon nanotubes using intrinsic near-infrared fluorescence. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 18882–18886 (2006).
181. Abdulrazak, S., Hussaini, K., Sani, H. M. Evaluation of removal efficiency of heavy metals by low-cost activated carbon prepared from African palm fruit. *Appl. Water Sci.* **7**, 3151–3155 (2017).
182. Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia* **50**, 113–120 (2014).
183. Ohr, H. D., Sims, J. J., Grech, N. M., Becker, J. O., McGiffen Jr., M. E. Methyl iodide, an ozone-safe alternative to methyl bromide as a soil fumigant. *Plant Dis.* **80**, 731–735 (1996).
184. Kitani, S., Noro, T. Kohara, T. Removal of Methyl Iodide by Impregnated Charcoals from Flowing Air under Humid Condition. *J. Nucl. Sci. Technol.* **9**, 197–202 (1972).
185. Zhou, Y., Sun, Z., Gu, H., Wang, J., Miao, Z. *Research on Performance of Gas Methyl Iodide Removal. International Conference on Nuclear Engineering, Proceedings, ICONS* **2**, (2014).
186. Swann, P. F., Magee, P. N. Nitrosamine-induced carcinogenesis. The alkylation of nucleic acids of the rat by N-methyl-N-nitrosourea, dimethylnitrosamine, dimethyl sulphate and methyl methanesulphonate. *Biochem. J.* **110**, 39–47 (1968).
187. Karhu, A. Gas Phase Chemistry and Removal of CH₃I during a Severe Accident.

Reporte evaluador de *Nordic nuclear safety research* (2001).

188. Obruchikov, A. V. ,Lebedev, S. M. Study on adsorption removal of radioactive methyl iodide by modified Busofit carbon fibers. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **3**, 398–400 (2012).
189. Chun, H., Kang, J. ,Han, B. First principles computational study on the adsorption mechanism of organic methyl iodide gas on triethylenediamine impregnated activated carbon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 32050–32056 (2016).
190. Almazán-Almazán, M. C. Influence of carbon xerogel textural properties on the dynamic adsorption of methyl iodide. *Chem. Eng. J.* **173**, 19–28 (2011).
191. Park, S. W., Lee, W. K. ,Moon, H. Adsorption and desorption of gaseous methyl iodide in a triethylenediamine-impregnated activated carbon bed. *Sep. Technol.* **3**, 133–142 (1993).
192. Bernhoft, R. A. Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. *J. Environ. Public Health* **2012**, (2012).
193. Carvalho, C. M. L., Chew, E. H., Hashemy, S. I., Lu, J. ,Holmgren, A. Inhibition of the human thioredoxin system: A molecular mechanism of mercury toxicity. *J. Biol. Chem.* **283**, 11913–11923 (2008).
194. Welcome, M. O. Gastrointestinal Physiology, Development Principles and Mechanisms of regulation. 1ª Edición. Springer International Publishing; 2018 .
195. Wu, P. *et al.* Biocompatible carbon nanotubes generated by functionalization with glycodendrimers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 5022–5025 (2008).
196. Firme, C. P. ,Bandaru, P. R. Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **6**, 245–256 (2010).
197. Smart, S. K., Cassady, A. I., Lu, G. Q. ,Martin, D. J. The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **44**, 1034–1047 (2006).
198. Kayat, J., Gajbhiye, V., Tekade, R. K. ,Jain, N. K. Pulmonary toxicity of carbon nanotubes: A systematic report. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **7**, 40–49 (2011).
199. Casco, M. E. *et al.* High-pressure methane storage in porous materials: Are carbon materials in the pole position? *Chem. Mater.* **27**, 959–964 (2015).
200. Parker, T. L., Parker, K. L., McColl, I. R., Grant, D. M. ,Wood, J. V. The biocompatibility of low temperature diamond-like carbon films: a transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and cytotoxicity study. *Diam. Relat. Mater.* **3**, 1120–1123 (1994).
201. Van Dooren, B. T. H., Beekhuis, W. H. ,Pels, E. Biocompatibility of Trypan Blue with Human Corneal Cells. *Arch. Ophthalmol.* **122**, 736–742 (2004).